L. art.
8° c.
150
4

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

Ritter des kaiserl. österreich. Ordens der eisernen Krone III. Klasse, Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, Professor für Photochemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien, Mitglied der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch deutschen Akademie der Naturforscher, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, der Photographischen Vereine in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provincial Photographic Association, der Deutschen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Berlin, des Vereins photographischer Mitarbeiter in Wien, des Club der Amateurphotographen in Graz, der Société Photographique du Sud-Ouest in Angoulême, der Society of Amateur Photographers of New-York, dem Dansk Photographisk Forening in Kopenhagen, der Société des sciences photographiques in Paris, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, der Erzherzogin Maria Theresia-Medaille, der gold. Daguerre-Medaille des Club der Amateur-Photographen in Wien etc.

Mit 2005 Holzschnitten und 18 Tafeln.

Zweite Auflage.

Vierter Theil.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalts-Verzeichniss.

Die photographischen Copirverfahren mit Silbersalzen (Positiv-Process).

Erstes Capitel.

Seite

Geschichtliches über die Copirprocesse mit Silbersalzen 1

Zweites Capitel.

Einleitung zu den Copirverfahren auf Papier 10

Eintheilung der Auscopirpapiere in Badepapiere und Emulsionspapiere. — Einfluss des Bildträgers auf die Silbercopien. S. 14.

Drittes Capitel.

Entstehung photographischer Silberdrucke mittels verschiedener Silbersalze. — Zusammensetzung der Silbercopien 15

Silbernitrat auf Papier. S. 15. — Chlorsilberpapier. Albuminpapier. S. 15 — Einfluss verschiedener Silbersalze auf den Copirprocess. S. 17. — Bromsilberpapier. S. 22. — Jodsilber im Copirprocess. S. 23. — Allgemeine Uebersicht über das Fixiren positiver Copien. S. 23. — Allgemeine Uebersicht über das Vergolden der Copien. S. 24. — Chemische Zusammensetzung der Silbercopien. S. 25. — Verhalten der Silberdrucke gegen Reagentien. S. 28.

Viertes Capitel.

Photometrische Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen. — Gradation der Copirpapiere . . . 30

Lichtempfindlichkeit verschiedener zum Auscopirprocess verwendeter Silbersalze. S. 30. — Wiedergabe der Tonabstufungen zwischen Licht und Schatten beim Copirprocess. Gradation der Auscopirpapiere. S. 38. — Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene im Copirprocess verwendete Silberverbindungen. S. 41.

Fünftes Capitel.

Die Praxis des Vergoldens, Platinirens und unechten Tonens der Silbercopien 44

Ueber die zum Tonen verwendeten Gold- und Platinsalze. Chemische Vorgänge beim Verarbeiten der Gold- und Platintonbäder. S. 44. — Die zum Vergolden photographischer Silberbilder verwendeten Goldsalze. Auri- und Auro-Verbindungen. S. 44. — Umsetzung der Goldsalze mit metallischem Silber. S. 46. — Selbstzersetzung der Goldbäder. Inactive Goldbäder. S. 46. — Eintheilung der Goldtonbäder. S. 47. — Principien der Herstellung neutraler Goldbäder. S. 49. — Princip der Herstellung alkalischer Goldbäder. S. 49. — Hyposulfit-Ton-

Seite

bäder. S. 53. — Rhodangold-Tonbäder. S. 53. — Einfluss der Temperatur bei Goldbädern. S. 57. — Tonfixirbäder. S. 57. — Verbrauch an Tonfixirbad. S. 61. — Platiniren der Salzpapiere und Emulsionspapiere zur Erzielung bräunlicher bis braunschwarzer Töne. S. 61. — Selbstzersetzung der Platinbäder. S. 64. — Combinirte Gold-Platintonung zur Erzielung reinschwarzer oder blauschwarzer Töne. S. 65. — Palladium-, Iridium-, Osmium-, Rhodium- und Rutheniumsalze als Tonungsmittel. S. 66. — Schwefeltonung. Tonbäder ohne Gold oder andere Edelmetalle. S. 67. — Tonbäder für Silbercopien ohne Gold. S. 67.

Sechstes Capitel.

Die Praxis des Fixirens der Silberbilder 69

Chemische und physikalische Vorgänge beim Fixiren von Silberbildern. S. 69. — Zusätze zum Fixirnatronbade. S. 71.

Siebentes Capitel.

Atelier und Laboratorium für den Copirprocess. — Ueber das Präpariren der Papiere. — Ammoniak-Räucherung. — Copiren und Waschen. — Aufkleben und Satiniren 75

Das Copir-Atelier. S. 75. — Die Dunkelkammer. S. 75. — Aufbewahren von Rohpapier und von photographischem Papier. S. 76. — Manipulationen beim Präpariren der Papiere in Bädern (Silbern u. s. w.). S. 76. — Räuchern mit Ammoniak. S. 78. — Der Copirrahmen. S. 80. — Vignetten und Ovalbilder. S. 82. — Das Copiren von mehreren Negativen. Combinationsdruck. S. 85. — Vorrichtungen und Vorgänge beim Waschen der Papiere, insbesondere nach dem Fixiren. S. 86. — Eliminirung der letzten Spuren von Fixirnatron aus den Papierbildern. S. 92. — Chemische Mittel. S. 92. — Physikalische Mittel. S. 94. — Prüfung des Waschwassers auf einen Gehalt an Fixirnatron. S. 94.

Achtes Capitel.

Ueber die zu den photographischen Copirprocessen verwendeten Papiersorten 97

Rohpapiere. S. 97. — Handelssorten von photographischen Rohpapieren. S. 100. Baryt- oder Emailpapier für Emulsionspapiere. S. 102.

Neuntes Capitel.

Mattpapiere mittels des Silber-Badeverfahrens. — Salzpapier. — Arrow-root-Papier. — Gelatinepapier. — Harzpapier. — Albumin-Mattpapier 105

Einfaches Salzpapier. S. 105. — Einfluss der Menge des Chlorides im Salzpapier auf seine Eigenschaften. S. 106. — Stärke-, Arrow-root- und Gelatine-Salzpapier. S. 107. — Harzpapier. S. 111. — Darstellung von Harz-Gelatinepapier nach E. Valenta. S. 113. — Darstellung von Harz-Arrow-root-Papier nach Hübl. S. 114. — Harzpräparation von Japanpapier. S. 114. — Albumin-Arrow-root-Papier. Albumin-Mattpapier. S. 114. — Caseïn. S. 115. — Vergolden der Salzpapiere (Arrow-root-, Gelatine-, Harzpapiere) zur Erzielung violett- bis blauschwarzer Töne. Platintonung. S. 116. — Fixiren. S. 116. — Fertigmachen der Salzpapiere und analoger Mattpapiere. S. 117. — Photographie auf Zeug u. s. w. S. 117. — Bleichen von Photographien. Ueberziehen von Silberbildern mit Tusche und Ausbleichen ersterer. Zauberphotographien. Rauchbilder. S. 117.

Zehntes Capitel.

Seite

Albuminpapier 119

Fabrikation des Albuminpapieres. S. 121. — Papier mit coagulirtem Albumin. S. 124. — Doppelseitig albuminirtes Papier. S. 124. — Aufbewahren des Albuminpapieres. S. 124. — Das Positiv-Silberbad für Albuminpapier. S. 125. — Veränderungen des Positiv-Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung. S. 126. — Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad. S. 127. — Silberverbrauch beim Copirprocess. S. 130. — Sensibilisiren des Papieres auf dem Silberbade. S. 131. — Das Trocknen des gesilberten Papieres. S. 131. — Räuchern mit Ammoniak. S. 131. — Aufbewahrung des sensibilisirten Papieres. S. 132. — Herstellung von haltbarem gesilberten Albumin-Dauerpapier. S. 133. Das Waschen der Copien vor dem Vergolden. S. 136. — Das Tonen der Albuminbilder. S. 137. — Goldbäder für Albuminpapier. S. 138. — Manipulationen beim Vergolden der Bilder. S. 142. — Das Fixiren der Albuminbilder. S. 143. — Das Waschen der fixirten Bilder. S. 143. — Das Trocknen. S. 143.

Elftes Capitel.

Celloïdinpapier oder Chlorsilbercollodion-Papier 144

Herstellung der Celloïdin-Emulsion. S. 145. — Mischen der Emulsion. S. 146. Methoden von E. Valenta. S. 146. — Methode von Belitski. S. 149. — Methoden von P. Hanneke. S. 150. — Filtriren der Emulsion. S. 150. — Verbrauch an Chlorsilbercollodion-Emulsion. S. 150. — Veränderungen der Celloïdin-Emulsion beim Stehen. S. 151. — Ueberziehen des Barytpapieres mit Celloïdin-Emulsion. Trocknen und Aufbewahrung des Celloïdinpapieres. S. 151. — Präparation mit Handguss. S. 151. — Herstellung von Celloïdinpapier mittels Giessmaschinen. S. 152. — Das Trocknen der Celloïdinpapiere. S. 155. — Verpacken und Aufbewahren des Celloïdinpapieres. S. 156. — Celloïdin-Mattpapier. S. 156. — Abziehbares Celloïdinpapier. S. 157. — Verarbeitung des Celloïdinpapieres. S. 157. — Fehler beim Arbeiten mit Celloïdinpapier. S. 160.

Zwölftes Capitel.

Aristopapier. — Chlorsilbergelatine-Emulsion zum Auscopirprocess 161

Darstellung der Chlorsilbergelatine-Emulsion für Aristopapiere. S. 162. — Herstellung von normal copirendem Aristopapier (für Negative mittlerer Dichte). S. 165. — Herstellung von besonders brillant copirendem Aristopapier mittels Chlorchromocitrat-Emulsion. S. 166. — Ueberziehen von Papier mit der Aristo-Emulsion. S. 167. — Aufbewahrung von Aristopapier. S. 169. — Copiren und Tonen der Aristobilder. S. 169. — Getrennte Gold- und Fixirbäder. S. 169. — Gemischte Tonfixirbäder. S. 170. — Das Fixiren. S. 171. — Waschen, Trocknen und Aufkleben der Aristobilder. S. 171. — Opalinbilder. S. 173. — Fehler beim Verarbeiten von Aristopapier. S. 173.

Dreizehntes Capitel.

Pflanzeneiweiss-Papier. — Protalbinpapier 174

Vierzehntes Capitel.

Das Fertigmachen der Copien 176

Die gebräuchlichen Formate der Papierbilder. S. 176. — Zerschneiden der

Seite

Copien. S. 176. — Das Aufkleben der Bilder. S. 178. — Das Satiniren der aufgezogenen Bilder. S. 180. — Bombée- oder Caméebilder. S. 181. — Retouchiren und Poliren der Papierbilder. S. 181. — Gelatiniren oder Emailliren der Bilder. S. 183.

Fünfzehntes Capitel.

Abschwächen zu stark copirter Silbercopien 184

Sechzehntes Capitel.

Das Vergilben und Verblassen der Silbercopien. — Verziehen der Papierbilder 185

Das Vergilben der Silbercopien. S. 185. — Wiederherstellung vergilbter Bilder. S. 188. — Das Verziehen der Papierbilder. S. 188.

Siebzehntes Capitel.

Copien mittels Hervorrufung auf sogenannten Auscopir-Papieren 189

Entwicklungsbilder auf Chlorsilberpapier. S. 189. — Entwicklungsbilder auf jodsilberhaltigen Papieren. S. 190. — Entwicklungsbilder auf Bromsilberpapier mit Gallusentwickler. S. 191. — Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Emulsionspapier. S. 191. — Entwicklungsbilder auf Malerleinwand. S. 191.

Achtzehntes Capitel.

Analyse der Silberbäder. — Argentometer 192

Aräometrische Silberprobe. S. 192. — Chemische Silberprobe. S. 193.

Die photographischen Copirverfahren ohne Silbersalze.

Neunzehntes Capitel.

Die wichtigsten zum Copiren verwendeten lichtempfindlichen Eisensalze 195

Eisen-Verbindungen. S. 195. — Photochemische Zersetzung der Lösungen von Eisenverbindungen. S. 197. — Veränderungen von Papieren u. dergl., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind. S. 198. — Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind. S. 199.

Zwanzigstes Capitel.

Uebersicht verschiedener photographischer Copirmethoden mittels lichtempfindlicher Eisenverbindungen 201

Ferridcyankalium. S. 201. — Ferricitrat oder -tartrat. Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium. S. 201. — Ferricitrat gemischt mit gelbem Blutlaugensalz. S. 202. — Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium. S. 202. — Behandlung der Eisen-Lichtbilder mit Chlorgold (Chrysotypie). S. 203. — Sichtbarmachen der Eisen-Lichtbilder mittels Silbernitrat (Argentotypie, Kallitypie, Sepia-Blitz-Lichtpauspapier). S. 204. — Ferrisalze und Kaliumbichromat sowie Hypermanganat. S. 206. — Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-

Seite

Process). S. 206. — Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Ferrisalzen. S. 207. — Ferrioxalat in der Photolithographie. S. 209.

Einundzwanzigstes Capitel.

Wirkung des Sonnenspectrums auf Eisen- und Uransalze . . . 210

Zweiundzwanzigstes Capitel.

Die Platinotypie 212

Geschichte. S. 213. — Darstellung der für Platinotypie erforderlichen Präparate. S. 215. — Kaliumplatinchlorür. S. 215. — Ferrioxalat (Oxalsaures Eisenoxyd). S. 217. — Doppelsalze der Ferrioxalate. S. 219. — Eigenschaften und Aufbewahrung der Ferrioxalatlösung. S. 219. — Zusätze fremder Substanzen und ihre Wirkung zum Ferrioxalat. S. 219. — Wahl und Vorpräparation des Rohpapieres. S. 219. — Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung. S. 221. — Aufbewahrung der Platinpapiere. S. 223. — Verschiedene Methoden der Sensibilisirung und Entwicklung von Platinpapier. S. 224. — Darstellung von Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung. S. 224. — Platinpapier mit Heiss-Entwicklung. S. 224. — Sepia-Platinpapier mittels Palladiumsalzen und heisser Entwicklung. S. 227. — Platinpapier mit kalter Entwicklung. S. 227. — Platinpapier mit Selbstentwicklung (Auscopirpapier). S. 229. — Ueber die chemische Natur der fertigen schwarzen und braunen Platinbilder. S. 232. — Tonen und Verstärken fertiger Platinbilder mittels Ferridcyankalium-Gemischen. S. 232. — Verstärken und Tonen der Platinbilder mittels Silber-, Platin- und Goldverstärkung. Färben der Platinbilder mit Catechu u. s. w. S. 234. — Gradation der Platinbilder verglichen mit jener der Silberbilder. S. 236. — Fertigstellen der Platinbilder. S. 236. — Platinotypie auf Leinen, Holz u. s. w. Vergrösserungen mittels Platinotypie. Diapositive. S. 237.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Lichtpausen mittels Cyanotypie. (Weisse Linien auf blauem Grunde) 238

Darstellung des Cyanotyppapieres. S. 238. — Cyanotyppapier von mittlerer Empfindlichkeit mit braunem Ammoniumferricitrat. S. 238. — Rapid-Cyanotyppapier mit grünem Ammoniumferricitrat. S. 239. — Cyanotyppapier mit oxalsauren Salzen. S. 240. — Cyanotyppapier mit weinsaurem Eisenoxyd (Ferritartrat). S. 240. — Wahl des Rohpapieres und Präparation desselben mit der lichtempfindlichen Cyanotyplösung. S. 240. — Copiren des Cyanotyppapieres. S. 241. — Fixiren und Schönen von Cyanotypien. Abschwächen und Corrigiren. S. 241. — Haltbarkeit der Cyanotypien. S. 243. — Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder. S. 243. — Herstellung von Lichtpausen insbesonders grossem Formate. S. 244. — Cyanotypien auf Leinwand, Seide u. s. w. S. 246. — Umwandlung von Cyanotypien auf Stoffen in Eisenhydroxyd-Bilder und deren Tingirung durch Farbstoffbäder. S. 246.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Pellet'schen Gummi-Eisen-Verfahrens. (Blaue Linien auf weissem Grunde) 248

Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung. S. 250. — Wahl des Papieres. S. 251.

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Seite

Lichtpausen mittels Silbercopirverfahrens, sowie mittels Eisen-Silberpapiere. (Weisse Linien auf braunschwarzem Grunde) . 253
Eisen-Silber-Lichtpauspapier. S. 253.

Sechsundzwanzigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Tintencopirprocesses auf lichtempfindlichen Eisensalzen. (Schwarze Linien auf weissem Grunde) 255

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Lichtpausen mit fetter Farbe, welche auf der Lichtempfindlichkeit von Eisensalzen beruhen 260

Achtundzwanzigstes Capitel.

Photographische Copirverfahren mit Uranverbindungen 262
Copirverfahren mit Urancollodion. Wothlytypie. Uranplatinverfahren. S. 265.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Aeltere Lichtpausverfahren mittels verschiedener Chromverbindungen. (Chromatypie mittels Jodstärke, Kupfer- und Silbersalze) 267
Chromat-Copien auf Stärkepapier. S. 267. — Chromatypie unter Mitwirkung von Kupfer- und Silbersalzen. S. 267. — Kaliumbichromat gemischt mit Indigo oder Blutlaugensalz. S. 269.

Dreissigstes Capitel.

Copien mittels Chromsalzen, bei welchen letztere als Beizen für Farbstoffe etc. wirken. Tintenbilder mittels Chromsalzen. Chromatgemische mit Eisen-, Vanadin- und Quecksilbersalzen 271
Anilinfarben auf Chromat-Eiweiss- und Chromat-Gelatine-Copien. S. 272. — Mischungen von Chromat und Ferrisalzen. S. 273. — Mischungen von Chrom- und Vanadinsalzen. S. 273. — Mischungen von Chrom- und Quecksilbersalzen. S. 274.

Einunddreissigstes Capitel.

Lichtpausverfahren mit Chromaten und Anilin. Willis' Anilindruck 275
Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck. S. 279.

Zweiunddreissigstes Capitel.

Itterheim's negrographisches Lichtpausverfahren. (Schwarze Linien auf weissem Grunde) 280

Dreiunddreissigstes Capitel.

Einstaubbilder auf Chromatschichten 282
Sobacchi's Anthrakotypie (Lichtpausen mittels Einstauben auf Gelatine- oder Eiweisspapier). S. 282. — Bereitung des Gelatinepapieres. S. 282. — Sensibilisirung des Papieres. S. 283. — Copiren des Bildes. S. 283. — Entwicklung des Bildes. S. 283. — Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin. S. 285.

Vierunddreissigstes Capitel. Seite

Herstellung von Einstaubbildern auf hygroskopischen zuckerhaltigen Chromatschichten 286
Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses. S. 288.

Fünfunddreissigstes Capitel.

Copirprocess mit Kupfersalzen 292
Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten. S. 292. — Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier. S. 293.

Sechsunddreissigstes Capitel.

Copirverfahren mit Quecksilbersalzen 295
Mercurosalze. S. 295. — Mercurisalze. S. 300. — Mischung von Quecksilbersalzen mit anderen Substanzen. S. 305.

Das Pigmentverfahren und die Heliogravure.

Zweiundvierzigstes Capitel.

Geschichte des Pigmentverfahrens 307

Dreiundvierzigstes Capitel.

Verhalten der wässerigen und trockenen Chromatgelatine gegen Licht und Reagentien 327
Natur der im Lichte unlöslich gewordenen Chromatgelatine. S. 328. — Verhalten der belichteten Chromatgelatine gegen Reagentien. S. 332.

Vierundvierzigstes Capitel.

Allgemeine Uebersicht über das Wesen des Pigmentverfahrens . 338

Fünfundvierzigstes Capitel.

Hilfsapparate zum Pigmentverfahren 342
Der Quetscher. S. 342. — Das Photometer oder Aktinometer. S. 343. — Copirrahmen. S. 346. — Verschiedene Utensilien. S. 349.

Sechsundvierzigstes Capitel.

Fabrikation des Pigmentpapieres 350
Bereitung der gefärbten Pigmentmischung. S. 353. — Vorschriften zur Herstellung der Pigmentmischung. S. 356. — Pigmentpapier für Diapositive. S. 359. — Pigmentpapier mittels dunkler oder inactinischer Papierunterlage. S. 361. — Pigmentpapier mit doppelten Schichten. S. 361. — Verwendung ungefärbter Gelatineschichten nach Art des Pigmentdruckes. S. 362. — Präparation von Pigmentpapier mittels Maschinen. S. 362. — Präparation von Pigmentpapier in kleinem Massstabe im Laboratorium. S. 363. — Aufbewahrung des nicht chromirten Pigmentpapieres. S. 364.

Siebenundvierzigstes Capitel.

Sensibilisiren oder Chromiren des Pigmentpapieres 365
Ueber die Chromate, welche zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres dienen.

Seite

S. 365. — Das Chrombad zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres. S. 368. — Einfluss der Concentration des Chrombades auf die Empfindlichkeit des Pigmentpapieres und den Charakter der Bilder. S. 376. — Die richtige Temperatur des Chrombades. S. 370. — Allmähliches Verderben der Chrombäder. S. 370. — Verschiedene Zusätze zum Chrombade. S. 371. — Wirkung des Chrombades auf den menschlichen Körper. S. 371. — Manipulationen beim Chromiren des Pigmentpapieres. S. 372. — Trocknen des empfindlich gemachten Papieres. S. 375.

Achtundvierzigstes Capitel.

Aufbewahrung des chromirten Pigmentpapieres. — Selbstzersetzung desselben im Dunklen und beim langsamen Trocknen. — Schwankungen der Lichtempfindlichkeit der Pigmentpapiere 380

Neunundvierzigstes Capitel.

Das Copiren der Negative auf Pigmentpapier 384

Fünfzigstes Capitel.

Der einfache Uebertragungsprocess auf Papier 387

Das einfache Uebertragungspapier. S. 387. — Herstellung des einfachen Uebertragungspapieres. S. 388. — Gelatinirtes einfaches Uebertragungspapier. S. 388. — Gerbende, härtende Wirkung von Alaun und Chromalaun auf Gelatine. S. 390. — Harzpapier zur einfachen Uebertragung. S. 392. — Coagulirtes Albuminpapier als einfaches Uebertragungspapier. S. 392. — Caseïnpapier. S. 393. — Das Uebertragen der Pigmentcopien auf das einfache Uebertragungspapier. S. 393.

Einundfünfzigstes Capitel.

Das Entwickeln der Pigmentbilder 395

Manipulationen beim Entwickeln der Pigmentbilder. S. 395. — Erkennung und Correctur von nicht ganz richtig belichteten Pigmentbildern während des Entwickelns in warmem Wasser. S. 397. — Einfluss der Copirdauer und der Temperatur des Warmwasserbades auf den Charakter des Pigmentbildes. S. 398. — Partielles Aufhellen der Pigmentbilder und locales Entwickeln der Pigmentbilder während der Entwicklung im Warmwasserbade. S. 399.

Zweiundfünfzigstes Capitel.

Waschen und Alauniren des entwickelten Pigmentbildes 401

Dreiundfünfzigstes Capitel.

Retouchiren und Aufziehen der Pigmentbilder. — Lackiren und Emailliren der Pigmentbilder, um ihnen Hochglanz zu ertheilen 403

Aufziehen und Retouche. S. 403. — Behandeln der Bilder mit Glanzwachs oder Cerat. S. 404. — Pigmentbilder mit Hochglanz. S. 404.

Vierundfünfzigstes Capitel.

Allgemeine Uebersicht über den doppelten Uebertragungsprocess 406

Fünfundfünfzigstes Capitel.

Der doppelte Uebertragungsprocess auf Papier 408

Doppelte Uebertragung auf Papier mittels Entwicklungspapier. S. 308. — Doppelte Uebertragung mittels Kautschukpapier. S. 409. — Uebersicht über

Seite

den doppelten Uebertragungsprocess mittels Gelatine-Harzpapier. S. 411. — Herstellung und Verwendung des Entwicklungspapieres, welches bei dem doppelten Uebertragungsprocess als provisorische Unterlage dient. S. 412. — Herstellung und Verwendung des Uebertragungspapieres (Doppeltransportpapier), welches beim doppelten Uebertragungsprocess als definitive Unterlage dient. S. 414. — Manipulationen bei der Ausführung des doppelten Uebertragungsprocesses mittels Gelatine-Harzpapier oder dem Sawyer'schen Doppeltransportpapier der Autotype Company. S. 415. — Das Verfahren der doppelten Uebertragung. S. 415. — Die Entwicklung auf Sawyer's Entwicklungspapier (provisorische Unterlage oder „temporary support"). S. 416. — Uebertragung des Bildes von der provisorischen auf die definitive Unterlage. S. 417. — Andere Methode der Doppelübertragung. S. 418. — Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwicklungsunterlage von Glas. S. 419. — Wahl und Reinigung der Gläser zur ersten Uebertragung (provisorische Unterlage für die Entwicklung). S. 419. — Manipulationen bei der doppelten Uebertragung mittels Glas auf Papier. S. 419. — Uebertragung mittels gewachster Glasplatten. S. 420. — Uebertragung des entwickelten Bildes von einer provisorischen Opalunterlage auf das Doppeltransportpapier. S. 421. — Uebertragung mittels collodionirter Glasplatten. S. 422. — Collodioniren des Glases. S. 423. — Entwicklung von Pigmentbildern auf Glas mit der Schicht nach unten. S. 424. — Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwicklungsunterlage von Celluloïd, Zink oder emallirtem Eisenblech. S. 425. — Das Retouchiren bei der doppelten Uebertragung. S. 425.

Sechsundfünfzigstes Capitel.

Glasdiapositive mittels des Pigmentverfahrens und des einfachen Uebertragungsprocesses 427

Präparation der Glasplatten für die einfache Uebertragung von Pigmentdiapositiven. S. 428. — Vorpräparation mit Chromalaun-Gelatinelösung. S. 429. — Vorpräparation mittels Chromatgelatine. S. 430. — Vorpräparation mittels Collodion. S. 431. — Vorpräparation mit Kautschuklösung. S. 432. — Uebertragung und Entwicklung des Pigmentbildes auf der zur einfachen Uebertragung vorpräparirten Glasunterlage. S. 432. — Fertigmachen der Pigmentdiapositive. S. 433.

Siebenundfünfzigstes Capitel.

Verstärken und Färben der Pigmentbilder auf Glas 434

Verstärkung von Glasdiapositiven mit übermangansaurem Kali. S. 435. — Verstärkung in blauschwarzer Farbe mit Eisenoxydsalzen und Gallussäure. S. 436. — Verstärkung mittels Eisen- und Kupfersalzen und darauffolgende Behandlung mit Gallussäure. S. 437. — Färben der Diapositive in verschiedenen Nuancen (Blau, Braun, Gelb etc.). S. 437. — Färbung von belichteten Chromatgelatine-Bildern durch Imbibition mit gelösten Farben. S. 438.

Achtundfünfzigstes Capitel.

Verschiedene Verwendung von Pigment-Transparenten und Glasbildern mit hinterlegter Rückseite. Herstellung von Opalbildern 441

Pigment-Transparente als Fensterschmuck. S. 441. — Pigmentbilder auf Glas mit hinterlegtem rauhen Papier, Pyramidenkornpapier oder farbigem Papier. S. 442. — Pigmentbilder auf Glas mit Silber- und Gold-Hinterlage. S. 442. —

Seite

Pigmentbilder auf Opalglas. S. 442. — Uebertragungslösung für Opalbilder. S. 443. — Uebertragungsverfahren. S. 443. — Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Opalbilder. S. 444. — Imitation von eingebrannten photographischen Emailbildern mittels Pigmentdruckes. S. 444.

Neunundfünfzigstes Capitel.

Herstellung von Duplicatnegativen mit Hilfe des Pigmentverfahrens. — Abziehen von Pigmentdiapositiven oder Negativen vom Glase 445

Herstellung von richtigen oder verkehrten Negativen mit Hilfe des Pigmentdruckes. S. 445. — Abziehen von Pigment-Transparenten (Diapositiven oder Negativen) vom Glase mittels Ledercollodions. S. 446.

Sechzigstes Capitel.

Pigmentbilder auf Glimmer oder Films 447

Einundsechzigstes Capitel.

Pigmentbilder auf Elfenbein als Unterlage für Miniaturmalerei. — Pigmentbilder auf Elfenbein-Imitation (Celluloïd), sowie auf Holz 448

Pigmentbilder auf Holz. S. 449.

Zweiundsechzigstes Capitel.

Eincopiren von Wolken oder Hintergründen in Pigmentbildern . 450

Eincopiren von Luft- und Wolken-Effecten beim Kohledruck. S. 450. — Eincopiren von Hintergrundpartien. S. 451. — Pigmentbilder auf Zeichenpapier oder rauhem Whatman-Papier. S. 452. — Pigmentbilder auf Malerleinwand und Seide. S. 453. — Vergrösserungen in der Solarcamera mittels des Pigmentverfahrens. S. 454.

Dreiundsechzigstes Capitel.

Colorirte oder polychrome Pigmentbilder. — Combination des Pigmentdruckes mit dem Albumin-Copirverfahren 455

Polychrome Pigmentdiapositive. S. 456. — Herstellung polychromer Diapositive mittels pigmentfreier Chromat-Gelatineschichten, welche nachträglich gefärbt werden. S. 457. — Ueber die Herstellung von Pigmentbildern auf unterliegender Malerei. S. 458. — Combination eines Albuminbildes mit Pigmentdruck. S. 458.

Vierundsechzigstes Capitel.

Directe Copirverfahren mittels des Pigmentverfahrens. — Artigue's Charbon-Velours-Process. — Mariot's Verfahren. — Pigmentverfahren mittels Gummi arabicum 459

Artigue's Charbon-Velours oder Sammet-Kohleverfahren für Halbtonbilder. S. 460. — Mariot's directe Copirprocesse für Strichmanier. S. 466. — Pigment-Staubverfahren für Strich-Reproductionen. S. 467. — Gummi-Pigmentpapier für Strich-Reproductionen. S. 468. — Gummi-Pigmentpapier für Halbtonbilder. S. 469.

Fünfundsechzigstes Capitel.

Verhalten von Gummi, Dextrin, Albumin, Glycerin und Zucker gegen Chromate und Lichtwirkung 472

Seite

Verhalten von Gummi und Dextrin gegen Chromate. S. 472. — Verhalten des Traganths gegen Chromate. S. 477. — Verhalten des Albumins gegen Chromate. S. 478. — Das Glycerin in der Chromatphotographie. S. 480. — Verhalten des Zuckers gegen Chromate. S. 481.

Sechsundsechzigstes Capitel.

Pigmentbilder mittels Gelatine und lichtempfindlicher Eisensalze 485

Siebenundsechzigstes Capitel.

Anwendung des Pigmentverfahrens zur Herstellung eingebrannter Emailbilder auf Porzellan, Glas etc. 486

Achtundsechzigstes Capitel.

Erzeugung und Verwendung von Reliefs mittels des Pigmentverfahrens oder der Chromatgelatine 480

Neunundsechzigstes Capitel.

Heliographische Druckverfahren mittels des Pigmentdruckes . . 492

Systematische Eintheilung der mittels des Pigmentverfahrens durchzuführenden photomechanischen Druckmethoden. S. 492.

Siebzigstes Capitel.

Die Heliogravure oder Photogravure mittels Aetzung 494

Wahl der Kupferplatten zu Heliogravure-Vorarbeiten. S. 506. — Das Stauben oder Körnen der Kupferplatte mittels Harzstaubes und Anschmelzen des letzteren. S. 507. — Copiren und Uebertragen des Pigmentbildes auf die gestaubte Kupferplatte. S. 512. — Herstellung der Pigment-Uebertragung auf die gestaubte Kupferplatte. S. 512. — Aetzung des negativen Pigmentbildes in die Kupferplatte. S. 513. — Herstellung der Eisenchlorid-Aetzflüssigkeit. S. 514. — Aetzung der heliographischen Kupferplatte. S. 516. — Einfluss der Temperatur auf den Aetzprocess. S. 519. — Reinigung der geätzten Platte. S. 519. — Probedruck, Retouche und Nachätzen. S. 520. — Nachätzen heliographischer Platten. S. 520. — Verstählung und Druck der Auflage. S. 521. — Fehler beim Aetzen. Geätzte Sternchen und Löcher in der Platte. S. 524.

Einundsiebzigstes Capitel.

Anwendung des Rasterverfahrens zur Herstellung heliographischer Kupferplatten 527

Metallätzungen für die Buchdruckpresse mittels des Pigmentverfahrens. S. 528. Klič's „Cuprotypie", Roese's „Chalkotypie". S. 528. — Amerikanischer Kupfer-Emailprocess. S. 530. — Fritz's heliographischer Aetzprocess. S. 532.

Zweiundsiebzigstes Capitel.

Fehler beim Pigmentverfahren und deren Abhilfe 533

Seite

Die photographischen Copirverfahren mittels Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.

Dreiundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mittels Mangansalzen 539
Copirverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd. S. 539. — Copirverfahren mit organischen Manganoxydsalzen. S. 542. — Specielles Verfahren mit milchsaurem Manganoxyd. S. 545. — Wirkung von Entwicklern auf Manganbilder. S. 546. — Wirkung des Sonnenspectrums auf lichtempfindliches Manganpapier. S. 549.

Vierundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mittels Cobaltsalzen 550
Sichtbarmachen (Entwickeln) der Cobaltbilder mit Ferridcyankalium. S. 551. — Entwickeln der Cobaltbilder mit organischen Substanzen. S. 551. — Versuche mit anderen Cobaltsalzen. S. 552.

Fünfundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Ceriumsalzen 555

Sechsundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Vanadium- und Molybdänsalzen 557

Siebenundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Blei- und Zinnsalzen 559
Copirverfahren mit Bleisalzen. S. 559. — Copirverfahren mit Zinnsalzen. S. 559.

Achtundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mittels Diazoverbindungen 561
Das Feer'sche Verfahren. S. 562. — Der Primulin-Process. S. 563. — Dr. Andresen's Diazotyp-Process. S. 565.

Neunundsiebzigstes Capitel.

Die Lichtempfindlichkeit des reinen Papieres 567

Achtzigstes Capitel.

Uebertragung von Zeichnungen u. s. w. mittels Jod-, Schwefel-, Phosphor-, Quecksilber- und anderen Dämpfen 569
Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. — Atmographie. — Mercurographie. S. 572.

Einundachtzigstes Capitel.

Photographische Methoden mittels Asphalt 576
Chemische Zusammensetzung der Asphalte. S. 577. — Allgemeine Bemerkungen über die Verwendung des Asphaltes in der Photographie. S. 582. — Aeltere Versuche über Verwendung des Asphaltes zur Herstellung photographischer

Seite

Clichés. S. 583. — Neuere photographische Aetzmethoden für Metall mittels Asphalt. S. 593. — Reinigung des Asphaltes durch Isolirung seiner lichtempfindlichen Bestandtheile. Neuere Asphaltverfahren. S. 594. — Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes durch Einwirkung von Schwefel (sulfurirter Asphalt). S. 598. — Photozinkotypie mittels des Asphalt-Verfahrens. S. 606. — Photolithographie mittels des Asphalt-Verfahrens. S. 606. — Photographische Asphaltprocesse unter Mitwirkung galvanischer Verfahren. S. 622. — Umdruckverfahren von Asphaltbildern. S. 622. — Heliographische Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein. Heliographische Damascirung. S. 623. — Autoren-Register. S. 627. — Sach-Register. S. 633.

Schlusswort zum „Ausführlichen Handbuch der Photographie“ . . 648

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

kaiserlich königlicher Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, k. k. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien, Mitglied der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch deutschen Akademie der Naturforscher, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, des Photographischen Vereines in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provincial Photographic Association, der deutschen Gesellschaft von Freunden der Photographie in Berlin, des Vereines photographischer Mitarbeiter in Wien, des Club der Amateurphotographen in Graz, der Société Photographique du Sud-Ouest in Angoulême, der Society of Amateur Photographers of New-York, dem Dansk Photographisk Forening in Kopenhagen, der Société des sciences photographiques in Paris, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, der Erzherzogin Maria Theresia-Medaille, der gold. Daguerre-Medaille des Club der Amateur-Photographen in Wien, des ersten Preises bei der Internationalen Photographischen Ausstellung in Wien etc.

Vierter Theil.

Mit 138 Holzschnitten im Texte.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1896.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalts-Verzeichniss.

Die photographischen Copirverfahren mit Silbersalzen (Positiv-Process).

Erstes Capitel.

Seite

Einleitung in die Copir-Verfahren 1

Copien ohne Hervorrufung. S. 1. — Copien mit Hervorrufung. S. 1. — Silbercopirprocess. S. 1.

Zweites Capitel.

Geschichtliches über die Silbercopirprocesse 3

Versuche von Hellot, Scheele, Wedgwood und Davy. S. 3. — Talbot's Erfindung der Papierphotographie. S. 4. — Fixiren mit verschiedenen Substanzen S. 5. — Chlorsilber- und Bromsilber-Papier. S. 5. — Lichtpauserei. S. 6. — Verschiedene Silbersalze. S. 7. — Hervorrufungs-Copien. S. 8. — Milchserum- und Eiweiss-Papier. S. 8. — Gelatine-Papier. S. 8. — Tonen der Bilder. S. 9. — Einführung der Gold-Doppelsalze. S. 13. — Rhodansalze. S. 14. — Räuchern mit Ammoniak. S. 14. — Cerat und Gelatiniren der Bilder. S. 15. — Haltbare Copir-Papiere. S. 16.

Drittes Capitel.

Chemische Vorgänge bei der Entstehung der photographischen Silberdrucke 17

Verhalten silbersalzhaltiger Papiere am Lichte. S. 17. — Verhalten von Leim und Eiweiss gegen Silber am Lichte. S. 18. — Fixiren der Bilder. S. 19. — Zusammensetzung der Silberdrucke. S. 19. — Verhalten beim Vergolden. S. 19. — Einwirkung von Reagentien. S. 22. — Geschwefelte Bilder. S. 23.

Viertes Capitel.

Die photographischen Grundlagen des positiven Copirprocesses mit Silbersalzen 24

Silbernitrat auf Papier. S. 24. — Chlorsilber-Papier. S. 24. — Einfluss verschiedener Chloride. S. 26. — Copiren unter farbigen Gläsern. S. 26. — Bromsilber-Papier. S. 27. — Chlorbrom-Papier. S. 28. — Jodsilber im Copirprocess. S. 28. — Organische Substanzen im Copirprocess (Leim, Gummi, Eiweiss, Molken, Caseïn). S. 28. — Silberalbuminat. S. 30. — Silbernitrat. S. 31. — Silberoxydammoniak. S. 32. — Silbersulfat. S. 33. — Chlorsaures, überchlorsaures, phosphorsaures, kohlensaures, chromsaures, citronensaures Silber etc. etc. S. 32—38.

Seite

Fünftes Capitel.

Photographische Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit verschiedener Silbersalze 39

Sechstes Capitel.

Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene im Copirprocess verwendete Silberverbindungen 51

Siebentes Capitel.

Ueber die zu den photographischen Copirprocessen verwendeten Papiersorten 54
Roh-Papiere; Fabrikation. S. 54. — Einfluss der Leimung. S. 55. — Rives- und Steinbach-Papier. S. 57. — Gebräuchliche Grössen. S. 58. — Pergamentisirtes oder unlöslich gemachtes Papier. S. 58. — Email-Papier. S. 58.

Achtes Capitel.

Einfaches Salz-Papier 60
Herstellung desselben. S. 60. — Einfluss der Salzmenge. S. 61.

Neuntes Capitel.

Silberdrucke auf Arrow-root-Papier und leimhaltigem Papier . . 62
Ueberzug des Papieres mit Stärke (Arrow-root; Tapioka). S. 62. — Salzung. S. 64. — Gelatinehaltige Papiere. S. 65. — Räuchern, Vergolden, Fixiren. S. 65.

Zehntes Capitel.

Herstellung und Aufbewahrung des Albumin-Papieres 66
Allgemeine Eigenschaften von Albumin. S. 66. — Herstellung der Albuminlösung. S. 67. — Salzung und verschiedene Zusätze. S. 69. — Gefärbtes Albumin-Papier. S. 71. — Ueberziehen des Papieres mit der Albuminschichte. S. 71. — Trocknen und Satiniren des albuminirten Papieres. S. 72. — Papier mit coagulirtem Eiweiss. S. 74. — Aufbewahrung des Albumin-Papieres. S. 74.

Elftes Capitel.

Das Positiv-Silberbad 76
Chemische Vorgänge beim Silbern. S. 76. — Darstellung des Silberbades. S. 77. — Veränderung des Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung. S. 78. — Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad (Säuren, Nitrate, Alaun, Cadmium- und Kupfersalze, Urannitrat, Alkohol, Zucker, Glycerin etc. etc.). S. 79.

Zwölftes Capitel.

Silberverbrauch beim Copirprocess. — Analyse der Silberbäder . 83
Silberverbrauch. S. 83. — Argentometer. S. 84. — Silberprobe nach H. W. Vogel. S. 85. — Silberprobe nach Volhard. S. 87. — Silberprobe nach Gay-Lussac. S. 87. — Silberprobe nach Krüger. S. 88. — Silberbadwage. S. 88.

Seite

Dreizehntes Capitel.

Sensibilisiren, Trocknen und Aufbewahren der empfindlichen Papiere 89

Sensibilisiren von Albumin-Papier. S. 89. — Vorrichtung hierzu. S. 90. — Trocknen des Papieres. S. 91. — Aufbewahren des gesilberten Papieres. S. 92; mittels sodahaltigem Papier. S. 92; mittels Wachs-Papier. S. 92; in verschlossenen Büchsen. S. 92; über Chlorcalcium. S. 93. — Herstellung von haltbarem gesilberten Papier (Dauer-Papier). S. 94; mittels salpetrigsaurem Kali. S. 94; durch Waschen und Räuchern mit Ammoniak. S. 95; mit Citronensäure. S. 95; mit Weinsäure und Oxalsäure. S. 95. — Goldbäder für Dauer-Papier. S. 96.

Vierzehntes Capitel.

Räuchern mit Ammoniak 97

Räucherkasten; Einlagen mit kohlensaurem Ammoniak im Copirrahmen. S. 98.

Fünfzehntes Capitel.

Das Copiren 99

Das Copir-Atelier. S. 99. — Copirrahmen und Copirrahmengestell. S. 100. — Copiren im Sonnenlicht, zerstreuten Licht, hinter matten oder grünen Gläsern etc. S. 103. — Vignettenbilder und Ovalbilder. S. 104. — Mezzotint-Bilder. S. 108. — Copiren von mehreren Negativen; Combinationsdruck. S. 109.

Sechszehntes Capitel.

Das Tonen (Schönen) der Bilder 111

Tonen mittels Schwefelung. S. 111; mittels Platinsalzen. S. 111; mittels Goldsalzen. S. 112. — Chlorgold, Bromgold und Golddoppelsalze. S. 112. — Saure, neutrale und alkalische Goldbäder. S. 113. — Normalgoldlösungen und Goldverbrauch. S. 113. — Vorschriften zur Herstellung von Goldbädern für Albumin-Papier (Goldbad mit Kreide, essigsaurem Natron, Borax, Soda, Chlorkalk, Rhodanammonium etc. etc.). S. 114. — Die Manipulationen beim Tonen. S. 119. — Tonen vor und nach dem Fixiren. S. 119. — Gemischte Ton- und Fixirbäder. S. 119. — Das Waschen der Copien vor dem Vergolden. S. 120.

Siebzehntes Capitel.

Das Fixiren und das Waschen nach demselben 122

Eigenschaften des Fixirmittels. S. 122. — Fixirnatron, Cyankalium, Ammoniak, Kochsalz, Rhodanammonium, Natriumsulfit. S. 123. — Vorgänge beim Auflösen von Chlorsilber in Fixirnatron. S. 123. — Zusätze zum Fixirbade (Ammoniak, Soda etc.). S. 124. — Waschen nach dem Fixiren. S. 124. — Waschapparat und selbstthätige Waschvorrichtungen. S. 125. — Zerstörung von Fixirnatron mit chemischen Mitteln. S. 131. — Probe im Waschwasser auf Fixirnatron. S. 131. — Jodstärkeprobe. S. 132. — Elektrolytische Probe. S. 132.

Achtzehntes Capitel.

Die gebräuchlichen Bildformate 133

Bogengrösse photographischer Papiere. S. 133. — Zerschneiden von Cartons. S. 135.

Seite

Neunzehntes Capitel.

Das Fertigmachen der Copien 136
Zerschneiden der Abdrücke. S. 136. — Stahl-Trimmer und andere Schneidevorrichtungen. S. 137. — Aufkleben der Bilder; Kleister; Gelatinelösung etc. S. 138. — Hilfsvorrichtungen beim Aufziehen der Bilder auf Carton. S. 138. — Bilderpresse. S. 139. — Trockenes Aufziehen auf Carton. S. 139. — Satiniren der aufgezogenen Bilder. S. 140. — Verschiedene Satinirmaschinen; Heisssatinirmaschinen. S. 142 — Bombée- und Camée-Bilder. S. 144. — Plaque-Bilder oder Majolika-Bilder. S. 145. — Retouchiren und Poliren der Papierbilder. S. 145. — Glanzwachs oder Cerat. S. 145. — Firnissen der Copien. S. 146. — Gelatiniren oder Emailliren der Bilder. S 146. — Fehler beim Copirprocess. S. 147. — Abschwächen zu dunkler Copien. S. 150. — Das Vergilben und Verblassen der Silberdrucke. S 150. — Wiederherstellung vergilbter Bilder. S. 154. — Das Verziehen der Papierbilder. S. 154.

Zwanzigstes Capitel.

Directe Copien auf Emulsions-Papier 156
Chlorsilbercollodion. S. 156. — Chlorsilbergelatine. S. 156. — Chlorocitrat-Papier. S. 157.

Einundzwanzigstes Capitel.

Silberdruck auf Harz-Papier 160
Harze mit Chlorsalzen. S. 160. — Harze mit Phosphaten oder Boraten. S. 161. — Gemischte Harz- und Gelatine-Präparationen. S. 161.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

Entwickelungsbilder auf Silber-Papier 162
Entwickelungsbilder auf Chlorsilber-Papier mit Gallus- oder Pyrogallussäure. S 163; auf Eiweiss-Papier. S. 165; auf Jod-Chlor-Papier. S. 165; auf Jod-Brom-Papier. S. 165; auf Brom-Papier. S. 165. — Entwickelungsbilder auf Malerleinwand. S. 166. — Entwickelungsbilder auf Emulsions-Papier. S. 167.

Literatur über Copirprocesse mit Silbersalzen 168

Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Copirverfahren ohne Silbersalze.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Seite

Photographische Copirverfahren mit Eisen-, Uran-, Platinsalzen etc. und das Lichtpausverfahren (Allgemeines) 177

Vierundzwanzigstes Capitel.

Die wichtigsten zum Copiren verwendeten lichtempfindlichen Eisen- und Uransalze 179
Eisenverbindungen; citronensaures, oxalsaures Eisenoxyd; Eisendoppelsalze. S. 179. — Uranverbindungen; Urannitrat. S. 181.

Seite

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Veränderungen verschiedener Eisenverbindungen im Lichte . . . 182
Photochemische Zersetzung von Lösungen von Eisenverbindungen. S. 183. — Veränderungen von Papieren etc., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind. S. 190. — Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind. S. 191.

Sechsundzwanzigstes Capitel.

Uebersicht verschiedener photographischer Copirmethoden mittels lichtempfindlicher Eisenverbindungen 192
Ferridcyankalium; Ferrocyankalium; Ferridcyankalium und Eisenoxydsalze; citronensaures und weinsaures Eisenoxyd; Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium. S. 193. — Schwefelcyankalium und Eisenoxydsalze; citronensaures Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz. S. 194. — Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium. S. 195. — Behandlung der Lichtbilder auf Eisensalzen mit Chlorgold (Chrysotypie). S. 196. — Sichtbarmachen der Lichtbilder auf Eisensalzen mittels Silbernitrat. S. 197. — Oxalsaures Eisenoxyd; Sichtbarmachen damit hergestellter Lichtbilder mittels Silbernitrat oder Blutlaugensalz etc. S. 197. — Citronensaures Eisenoxyd und Kaliumbichromat. S. 199. — Eisenjodid und chromsaures Eisen. S. 199. — Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Process). S. 199. — Eisenchlorid mit Oxalsäure, Citronensäure etc. S. 201. — Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Eisenoxydsalzen. S. 202. — Ferrooxalat in der Photolithographie. S. 205.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Uebersicht verschiedener photographischer Copirmethoden mittels lichtempfindlicher Uranverbindungen 206
Herstellung von photographischen Copien mittels Uranverbindungen auf Papier. S. 209. — Copirverfahren mit Urancollodion; Wothlytypie. S. 210.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Wirkung des Sonnenspectrums auf Eisen-, Uransalze etc. bei verschiedenen Copirprocessen 213

Neunundzwanzigstes Capitel.

Copirprocess mit Kupfersalzen 215
Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten. S. 215. — Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier. S. 216.

Dreissigstes Capitel.

Copirverfahren mit Quecksilbersalzen 218
Lake's Copirverfahren mit Quecksilbersalzen. S. 218.

Einunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels Cyanotypie. (Weisse Linien auf blauem Grunde) 220
Darstellung des Cyanotyp-Papieres mit citronensaurem Eisenoxydammoniak. S. 220. — Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder. S. 223. — Präparation grosser Bogen oder von Rollenpapier. S. 224.

Seite

Zweiunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Pellet'schen Gummi-Eisen-Verfahrens. (Blaue Linien auf weissem Grunde) 228
Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung. S. 230. — Wahl des Papieres. S. 231.

Dreiunddreissigstes Capitel.

Lichtpausen mittels des Tintencopirprocesses auf lichtempfindlichen Eisensalzen. (Schwarze Linien auf weissem Grunde . . 234

Vierunddreissigstes Capitel.

Tintenbilder mittels lichtempfindlicher Chromsalze 239
Mischungen von Chrom- und Eisensalzen. S. 242.

Fünfunddreissigstes Capitel.

Lichtpausverfahren mittels verschiedener Chrom-Verbindungen. (Chromat-Papier, Hunt's Chromotypie und Chromo-Cyanotypie) 243
Lichtpausen auf Chromat-Papier. S. 243. — Kaliumbichromat und Indigo. S. 247. — Kaliumbichromat und rothes Blutlaugensalz. S. 247.

Sechsunddreissigstes Capitel.

Willis' Anilindruck 248
Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck. S. 251.

Siebenunddreissigstes Capitel.

Herstellung von Einstaubbildern auf Papier oder Glas 253
Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses. S. 255.

Achtunddreissigstes Capitel.

Sobacchi's Anthrakotypie. (Lichtpausen mittels Einstauben auf Gelatine- oder Eiweiss-Papier) 257
Beschaffenheit der zu reproducirenden Objecte. S. 258. — Bereitung des Gelatine-Papieres. S. 258. — Sensibilisirung des Papieres. S. 260. — Copiren des Bildes. S 261. — Entwickelung des Bildes. S. 262. — Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin. S. 264.

Neununddreissigstes Capitel.

Itterheim's negrographisches Lichtpausverfahren 265
Patent-Ansprüche. S. 266.

Vierzigstes Capitel.

Die Platinotypie 268
Platinotypie mittels Hervorrufung. S. 271. — Wahl und Vorpräparation des Papieres. S. 271. — Die Gelatinelösung. S. 272. — Die Arrow-root-Lösung. S. 272. — Eigentliche Vorpräparation von Papier, Leinwand etc. S. 272. — Sensibilisiren des Papieres. S. 274. — Darstellung des Kaliumplatinchlorür. S. 274. — Darstellung der Ferridoxalatlösung. S. 276. — Darstellung der

Seite

Sensibilisirungslösung. S. 277. — Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung. S. 278. — Trockenkasten zum Trocknen des sensibilisirten Papieres. S. 280. — Büchse zur Aufbewahrung des Papieres. S. 281. — Copiren der Bilder. S. 282. — Entwickelung der Bilder. S. 283. — Vollendung der Bilder. S. 285. — Die Retouche der Platinbilder. S. 286. — Pizzighelli's Platinotypie ohne Hervorrufung. S. 286. — Erste Methode: Sensibilisirung des Papieres. S. 287. — Zweite Methode: Vorpräparation des Papieres; die Sensibilisirung des Papieres. S. 289. — Dritte Methode: Sensibilisirung des Papieres. S. 289. — Veränderungen der Papierunterlage der Platinbilder unter besonders ungünstigen Umständen. S. 291. — Bei Ausübung des Verfahrens vorkommende Fehler und Mittel zu deren Abhilfe. S. 292. — Ausnutzung der platinhaltigen Abfälle. S. 294. — Die Ausnutzung alter Entwickler. S. 294. — Die Ausnutzung von Platinpapierabfällen, verdorbenen Bildern etc. S. 294. — Rückstände der Sensibilisirungsflüssigkeit. S 295. — Werth des Verfahrens. S. 295.

Einundvierzigstes Capitel.

Uebertragung von Zeichnungen etc. mittels Jod-, Schwefel-, Phosphor-, Quecksilber- und anderen Dämpfen 297

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. S. 300.

Das Pigmentverfahren und die Heliogravure.

Zweiundvierzigstes Capitel.

Geschichte des Pigmentverfahrens 307

Dreiundvierzigstes Capitel.

Verhalten der wässerigen und trockenen Chromatgelatine gegen Licht und Reagentien 327

Natur der im Lichte unlöslich gewordenen Chromatgelatine. S. 328. — Verhalten der belichteten Chromatgelatine gegen Reagentien. S. 332.

Vierundvierzigstes Capitel.

Allgemeine Uebersicht über das Wesen des Pigmentverfahrens . 338

Fünfundvierzigstes Capitel.

Hilfsapparate zum Pigmentverfahren 342

Der Quetscher. S. 342. — Das Photometer oder Aktinometer. S. 343. — Copirrahmen. S. 346. — Verschiedene Utensilien. S. 349.

Sechsundvierzigstes Capitel.

Fabrikation des Pigmentpapieres 350

Bereitung der gefärbten Pigmentmischung. S. 353. — Vorschriften zur Herstellung der Pigmentmischung. S. 356. — Pigmentpapier für Diapositive. S. 359. — Pigmentpapier mittels dunkler oder inactinischer Papierunterlage. S. 361. —

Seite

Pigmentpapier mit doppelten Schichten. S. 361. — Verwendung ungefärbter Gelatineschichten nach Art des Pigmentdruckes. S. 362 — Präparation von Pigmentpapier mittels Maschinen. S. 362. — Präparation von Pigmentpapier in kleinem Massstabe im Laboratorium. S. 363. — Aufbewahrung des nicht chromirten Pigmentpapieres. S. 364.

Siebenundvierzigstes Capitel.

Sensibilisiren oder Chromiren des Pigmentpapieres 365

Ueber die Chromate, welche zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres dienen. S. 365. — Das Chrombad zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres. S. 368. — Einfluss der Concentration des Chrombades auf die Empfindlichkeit des Pigmentpapieres und den Charakter der Bilder. S. 370. — Die richtige Temperatur des Chrombades. S. 370. — Allmähliches Verderben der Chrombäder. S. 370. — Verschiedene Zusätze zum Chrombade. S. 371. — Wirkung des Chrombades auf den menschlichen Körper. S. 371. — Manipulationen beim Chromiren des Pigmentpapieres. S. 372. — Trocknen des empfindlich gemachten Papieres. S. 375.

Achtundvierzigstes Capitel.

Aufbewahrung des chromirten Pigmentpapieres. — Selbstzersetzung desselben im Dunklen und beim langsamen Trocknen. — Schwankungen der Lichtempfindlichkeit der Pigmentpapiere 380

Neunundvierzigstes Capitel.

Das Copiren der Negative auf Pigmentpapier 384

Fünfzigstes Capitel.

Der einfache Uebertragungsprocess auf Papier 387

Das einfache Uebertragungspapier. S. 387. — Herstellung des einfachen Uebertragungspapieres. S. 388. — Gelatinirtes einfaches Uebertragungspapier. S. 388. — Gerbende, härtende Wirkung von Alaun und Chromalaun auf Gelatine. S. 390. — Harzpapier zur einfachen Uebertragung. S. 392. — Coagulirtes Albuminpapier als einfaches Uebertragungspapier. S. 392. — Caseïnpapier. S. 393. — Das Uebertragen der Pigmentcopien auf das einfache Uebertragungspapier. S 393.

Einundfünfzigstes Capitel.

Das Entwickeln der Pigmentbilder 395

Manipulationen beim Entwickeln der Pigmentbilder. S. 395. — Erkennung und Correctur von nicht ganz richtig belichteten Pigmentbildern während des Entwickelns in warmem Wasser. S. 397. — Einfluss der Copirdauer und der Temperatur des Warmwasserbades auf den Charakter des Pigmentbildes. S. 398. — Partielles Aufhellen der Pigmentbilder und locales Entwickeln der Pigmentbilder während der Entwickelung im Warmwasserbade. S. 399.

Zweiundfünfzigstes Capitel.

Waschen und Alauniren des entwickelten Pigmentbildes 401

Seite

Dreiundfünfzigstes Capitel.

Retouchiren und Aufziehen der Pigmentbilder. — Lackiren und Emailliren der Pigmentbilder, um ihnen Hochglanz zu ertheilen 403
Aufziehen und Retouche. S. 403. — Behandeln der Bilder mit Glanzwachs oder Cerat. S. 404. — Pigmentbilder mit Hochglanz. S. 404.

Vierundfünfzigstes Capitel.

Allgemeine Uebersicht über den doppelten Uebertragungsprocess 406

Fünfundfünfzigstes Capitel.

Der doppelte Uebertragungsprocess auf Papier 408
Doppelte Uebertragung auf Papier mittels Entwickelungspapier. S. 408. — Doppelte Uebertragung mittels Kautschukpapier. S. 409. — Uebersicht über den doppelten Uebertragungsprocess mittels Gelatine-Harzpapier. S. 411. — Herstellung und Verwendung des Entwickelungspapieres, welches bei dem doppelten Uebertragungsprocess als provisorische Unterlage dient. S. 412. — Herstellung und Verwendung des Uebertragungspapieres (Doppeltransportpapier), welches beim doppelten Uebertragungsprocess als definitive Unterlage dient. S. 414. — Manipulationen bei der Ausführung des doppelten Uebertragungsprocesses mittels Gelatine-Harzpapier oder dem Sawyer'schen Doppeltransportpapier der Autotype Company. S. 415. — Das Verfahren der doppelten Uebertragung. S. 415. — Die Entwickelung auf Sawyer's Entwickelungspapier (provisorische Unterlage oder „temporary support"). S. 416. — Uebertragung des Bildes von der provisorischen auf die definitive Unterlage. S. 417. — Andere Methode der Doppelübertragung. S. 418. — Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwickelungsunterlage von Glas. S. 419. — Wahl und Reinigung der Gläser zur ersten Uebertragung (provisorische Unterlage für die Entwickelung). S. 419 — Manipulationen bei der doppelten Uebertragung mittels Glas auf Papier. S. 419. — Uebertragung mittels gewachster Glasplatten. S. 420. — Uebertragung des entwickelten Bildes von einer provisorischen Opalunterlage auf das Doppeltransportpapier. S. 421. — Uebertragung mittels collodionirter Glasplatten. S. 422. — Collodioniren des Glases. S. 423. — Entwickelung von Pigmentbildern auf Glas mit der Schicht nach unten. S. 424. — Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwickelungsunterlage von Celluloïd, Zink oder emaillirtem Eisenblech. S. 425. — Das Retouchiren bei der doppelten Uebertragung. S. 425.

Sechsundfünfzigstes Capitel.

Glasdiapositive mittels des Pigmentverfahrens und des einfachen Uebertragungsprocesses 427
Präparation der Glasplatten für die einfache Uebertragung von Pigmentdiapositiven. S. 428. — Vorpräparation mit Chromalaun-Gelatinelösung. S. 429. — Vorpräparation mittels Chromatgelatine. S. 430. — Vorpräparation mittels Collodion S. 431. — Vorpräparation mit Kautschuklösung. S. 432. — Uebertragung und Entwickelung des Pigmentbildes auf der zur einfachen Uebertragung vorpräparirten Glasunterlage. S. 432. — Fertigmachen der Pigmentdiapositive. S. 433.

Seite

Siebenundfünfzigstes Capitel.

Verstärken und Färben der Pigmentbilder auf Glas 434
Verstärkung von Glasdiapositiven mit übermangansaurem Kali. S. 435. — Verstärkung in blauschwarzer Farbe mit Eisenoxydsalzen und Gallussäure. S. 436. — Verstärkung mittels Eisen- und Kupfersalzen und darauffolgende Behandlung mit Gallussäure. S. 437. — Färben der Diapositive in verschiedenen Nuancen (Blau, Braun, Gelb etc.). S. 437. — Färbung von belichteten Chromatgelatine-Bildern durch Imbibition mit gelösten Farben. S. 438. —

Achtundfünfzigstes Capitel.

Verschiedene Verwendung von Pigment-Transparenten und Glasbildern mit hinterlegter Rückseite. Herstellung von Opalbildern 441
Pigment-Transparente als Fensterschmuck. S. 441. — Pigmentbilder auf Glas mit hinterlegtem rauhen Papier, Pyramidenkornpapier oder farbigem Papier. S. 442. — Pigmentbilder auf Glas mit Silber- und Gold-Hinterlage. S. 442. — Pigmentbilder auf Opalglas. S. 442. — Uebertragungslösung für Opalbilder. S. 443. — Uebertragungsverfahren. S. 443. — Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Opalbilder. S. 444. — Imitation von eingebrannten photographischen Emailbildern mittels Pigmentdruckes. S. 444.

Neunundfünfzigstes Capitel.

Herstellung von Duplicatnegativen mit Hilfe des Pigmentverfahrens. — Abziehen von Pigmentdiapositiven oder Negativen vom Glase 445
Herstellung von richtigen oder verkehrten Negativen mit Hilfe des Pigmentdruckes. S. 445. — Abziehen von Pigment-Transparenten (Diapositiven oder Negativen) vom Glase mittels Ledercollodions. S. 446.

Sechzigstes Capitel.

Pigmentbilder auf Glimmer oder Films 447

Einundsechzigstes Capitel.

Pigmentbilder auf Elfenbein als Unterlage für Miniaturmalerei. — Pigmentbilder auf Elfenbein-Imitation (Celluloïd), sowie auf Holz 448
Pigmentbilder auf Holz. S. 449.

Zweiundsechzigstes Capitel.

Eincopiren von Wolken oder Hintergründen in Pigmentbildern 450
Eincopiren von Luft- und Wolken-Effecten beim Kohledruck. S. 450. — Eincopiren von Hintergrundpartien. S. 451. — Pigmentbilder auf Zeichenpapier oder rauhem Whatman-Papier. S. 452. — Pigmentbilder auf Malerleinwand und Seide. S. 453. — Vergrösserungen in der Solarcamera mittels des Pigmentverfahrens. S. 454.

Seite

Dreiundsechzigstes Capitel.

Colorirte oder polychrome Pigmentbilder. — Combination des Pigmentdruckes mit dem Albumin-Copirverfahren 455
Polychrome Pigmentdiapositive. S. 456. — Herstellung polychromer Diapositive mittels pigmentfreier Chromat-Gelatineschichten, welche nachträglich gefärbt werden. S. 457. — Ueber die Herstellung von Pigmentbildern auf unterliegender Malerei. S. 458. — Combination eines Albuminbildes mit Pigmentdruck. S. 458.

Vierundsechzigstes Capitel.

Directe Copirverfahren mittels des Pigmentverfahrens. — Artigue's Charbon-Velours-Process. — Mariot's Verfahren. — Pigmentverfahren mittels Gummi arabicum 459
Artigue's Charbon-Velours oder Sammet-Kohleverfahren für Halbtonbilder. S. 460. — Mariot's directe Copirprocesse für Strichmanier. S. 466. — Pigment-Staubverfahren für Strich-Reproductionen. S. 467. — Gummi-Pigmentpapier für Strich-Reproductionen. S. 468. — Gummi-Pigmentpapier für Halbtonbilder. S. 469.

Fünfundsechzigstes Capitel.

Verhalten von Gummi, Dextrin, Albumin, Glycerin und Zucker gegen Chromate und Lichtwirkung 472
Verhalten von Gummi und Dextrin gegen Chromate. S. 472. — Verhalten des Traganths gegen Chromate. S. 477. — Verhalten des Albumins gegen Chromate. S. 478. — Das Glycerin in der Chromatphotographie. S. 480. — Verhalten des Zuckers gegen Chromate. S. 481.

Sechsundsechzigstes Capitel.

Pigmentbilder mittels Gelatine und lichtempfindlicher Eisensalze 485

Siebenundsechzigstes Capitel.

Anwendung des Pigmentverfahrens zur Herstellung eingebrannter Emailbilder auf Porzellan, Glas etc. 486

Achtundsechzigstes Capitel.

Erzeugung und Verwendung von Reliefs mittels des Pigmentverfahrens oder der Chromatgelatine 489

Neunundsechzigstes Capitel.

Heliographische Druckverfahren mittels des Pigmentdruckes . . 492
Systematische Eintheilung der mittels des Pigmentverfahrens durchzuführenden photomechanischen Druckmethoden. S. 492.

Siebzigstes Capitel.

Die Heliogravure oder Photogravure mittels Aetzung 494
Wahl der Kupferplatten zu Heliogravure-Vorarbeiten. S. 506. — Das Stauben oder Körnen der Kupferplatte mittels Harzstaubes und Anschmelzen des letzteren. S. 507. — Copiren und Uebertragen des Pigmentbildes auf die gestaubte

Seite

Kupferplatte. S. 512. — Herstellung der Pigment-Uebertragung auf die gestaubte Kupferplatte. S. 512. — Aetzung des negativen Pigmentbildes in die Kupferplatte. S. 513. — Herstellung der Eisenchlorid-Aetzflüssigkeit. S. 514. — Aetzung der heliographischen Kupferplatte. S. 516. — Einfluss der Temperatur auf den Aetzprocess. S. 519. — Reinigung der geätzten Platte. S. 519. — Probedruck, Retouche und Nachätzen. S. 520 — Nachätzen heliographischer Platten. S. 520. — Verstählung und Druck der Auflage. S. 521. — Fehler beim Aetzen. Geätzte Sternchen und Löcher in der Platte. S. 524.

Einundsiebzigstes Capitel.

Anwendung des Rasterverfahrens zur Herstellung heliographischer Kupferplatten 527

Metallätzungen für die Buchdruckpresse mittels des Pigmentverfahrens. S. 528. Klič's „Cuprotypie", Roese's „Chalkotypie". S. 528. — Amerikanischer Kupfer-Emailprocess. S. 530. — Fritz's heliographischer Aetzprocess S. 532.

Zweiundsiebzigstes Capitel.

Fehler beim Pigmentverfahren und deren Abhilfe 533

Schlusswort zum vierten Bande des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie" 538

ERSTES CAPITEL.

EINLEITUNG ZU DEN COPIRVERFAHREN AUF PAPIER.

Wird ein Bild, eine Zeichnung oder eine photographische Matrize auf ein lichtempfindliches Papier gelegt und dem Lichte ausgesetzt, so tritt an allen jenen Stellen, wo das Sonnenlicht durchdringen und auf das lichtempfindliche Präparat einwirken kann, eine Zersetzung ein. Diese Processe verlaufen je nach der Natur der angewendeten lichtempfindlichen Substanzen verschieden und es entsteht entweder unmittelbar ein deutliches sichtbares Bild, oder ein unsichtbares Lichtbild, welches durch Behandlung mit anderen chemischen Präparaten sichtbar gemacht wird. (S. Band 2, S. 1.) Die erstgenannten Bilder (Copien), welche man so lange dem Lichte aussetzte, bis sie vollkommen deutlich sichtbar sind, wollen wir directe Copien oder Copien ohne Hervorrufung nennen (z. B. Copien auf Albuminpapier, Cyanotypien etc.). Wird das empfindliche mit Silberverbindungen getränkte Papier nur kurze Zeit belichtet, so dass ein wenig oder gar nicht sichtbares Bild entsteht, welches (z. B. mit Gallussäure) als kräftiges Bild hervorgerufen wird, so nennt man solche Bilder „Copien mit Hervorrufung“ oder „Hervorrufungs-Copien“. Werden zu diesen Copirprocessen keine Silberverbindungen verwendet, sondern andere Verbindungen (z. B. Eisen- und Cyanverbindungen, Platin etc.), so erhalten diese Verfahrungsarten besondere Namen (z. B. Cyanotypie, Platinotypie etc.).

Wir wollen zunächst die Copirprocesse auf Papier mit Silberverbindungen (sog. Silbercopirprocess oder Silberdruck) erörtern.

Das Wesen des Silber-Copirprocesses ist einfach. Man tränkt ein Blatt Papier zuerst mit einer Kochsalzlösung und dann, nach dem Trocknen, mit einer Auflösung von Silbernitrat, wodurch sich im Papier und an dessen Oberfläche Chlorsilber bildet, welches (sowie das Silbernitrat am Papiere) die Eigenschaft hat, sich im Sonnenlichte rasch zu schwärzen. Es liegt auf der Hand, dass man auf diese Weise hinter

einer Zeichnung eine negative Copie erhält, d. h. die weissen Stellen werden in der Silbercopie schwarz erscheinen und umgekehrt. Deshalb werden solche Papiere nach dem Belichten unter einem Negative eine positive Copie geben; diese Copirprocesse sind von ausserordentlicher Wichtigkeit zur Herstellung von positiven Abzügen auf Papier nach den in der Camera aufgenommenen Negativen. Fixirt werden diese positiven Papierbilder dadurch, dass man sie in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron taucht, welches das unverändert gebliebene Chlorsilber auflöst und dadurch das Lichtbild haltbarer macht.

So einfach und kurz beschrieben das Princip des positiven Silbercopirprocesses auf Papier erscheint, so erforderte dessen Ausarbeitung bis zur Herstellung schöner künstlerischer Copien die lange Arbeit vieler Forscher, und die Erzielung guter Resultate hängt von vielen Umständen ab, welche nunmehr genauer beschrieben werden sollen.

ZWEITES CAPITEL.

GESCHICHTLICHES ÜBER DIE COPIRPROCESSE MIT SILBERSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit eines mit Silbernitrat getränkten Papieres wurde von Hellot zuerst 1737 erwähnt; freilich machte er von seiner Entdeckung keinen anderen Gebrauch, als dass er die Silberlösung als sympathische Tinte benutzte, welche auf weissem Papier Schriftzüge gab, die im Finstern Monate lang unsichtbar blieben, in der Sonne aber schon nach einer Stunde dunkel hervortraten. Dies war die erste Anwendung eines mit Silberlösungen lichtempfindlich gemachten Papieres, wie der Verfasser zuerst in seiner „Geschichte der Photochemie“ [1]) nachgewiesen hatte.

Scheele benutzte 1777 zuerst ein mit Chlorsilber bestrichenes Papier zur Untersuchung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums und Sennebier wiederholte 1782 diesen Versuch[1a]). Wedgwood veröffentlichte im Jahre 1802 zuerst seine bereits im 1. Band unseres „Handbuches“ (S. 4) erwähnte Abhandlung über die Wiedergabe von Bildern durch das Licht. Der Titel der Abhandlung ist: „Bericht über eine Methode Gemälde auf Glas zu copiren und Profile auf Silbernitrat durch die Wirkung des Lichts zu machen“. Wedgwood copirte auf diese Weise „den Schatten einer Figur“, Glasgemälde, sowie Blätter und die Flügel von Insecten. Davy fügte dieser Abhandlung im Jahre 1802 hinzu, dass er mit dieser Methode Bilder des Sonnenmikroskopes copirt habe. Wichtig ist die Thatsache, dass er schon damals erkannte, dass das Chlorsilber lichtempfindlicher als Silbernitrat-Papier ist; er schrieb: „bei Vergleichung der Wirkungen, welche das Licht auf Chlorsilber hervorbringt mit denen auf Silbernitrat, erschien es evident, dass das

1) Phot. Corr. 1881. Bd. 18, S. 5 u. ff.

1a) Eder, Geschichte d. Photochemie (Phot. Corresp. 1881).

Chlorsilber das empfindlichste sei.“ Davy erzeugte das Chlorsilber-Papier sowohl durch Aufstreichen des Chlorsilberniederschlages, als durch Befeuchten des Papieres mit Silbernitrat und dann mit verdünnter Salzsäure. Davy versprach, Versuche über das Fixiren dieser Lichtbilder anzustellen; jedoch misslangen seine Bestrebungen und Davy liess nichts mehr von weiteren photographischen Versuchen vernehmen.

Talbot nahm im Jahre 1834 die Versuche Wedgwood's mit Papier, welches mit Silbernitrat getränkt war, wieder auf (s. unser „Handbuch“ Bd. 2, S. 77) und war damals insbesondere bestrebt Bilder in der Camera obscura zu erhalten. Jedoch misslang dies in Folge der zu geringen Lichtempfindlichkeit dieses Präparates. Er trat mit seinen Versuchen erst an die Oeffentlichkeit, als Daguerre's Erfindung im Jahre 1839 von sich reden machte. Ohne Zweifel war die Thätigkeit Talbot's auf dem Gebiete der Photographie im Allgemeinen und auf dem speciellen Gebiete der Photographie auf Papier eine sehr fruchtbare und bahnbrechende.

Fox Talbot zeigte in einem Brief vom 29. Januar 1839 der französischen Academie der Wissenschaften an, dass er eine Reclamation, betreffs der Priorität zur Fixirung von Lichtbildern in der Camera obscura gegenüber Daguerre absenden werde[2]), wobei er allerdings nicht den Erfolg seiner Prioritätsansprüche gegenüber Daguerre in dieser allgemeinen Fassung erzielte, aber das unbestreitbare Recht auf die Priorität der Fixirung der Papierbilder erwarb. Am 30. Januar 1839 theilte nämlich Talbot[3]) der Königl. Societät in London mit, dass sein Verfahren darin bestehe, dass er Papier mit einer gewissen (nicht näher genannten) Substanz überziehe und exacte Copien von Zeichnungen, Gravuren, Manuscripten etc. gewinne.

Am 20. Februar theilt Talbot in einem Briefe an Biot (Mitglied der französischen Academie der Wissenschaften) die Beschreibung seines Verfahrens, Lichtbilder auf Papier herzustellen und zu fixiren, mit. Er tränkte Papier mit Kochsalzlösung, brachte es dann in ein Silbernitratbad und trocknete es beim Feuer. Schon damals erkannte er, dass die Concentration der Salzlösung von Einfluss auf die Empfindlichkeit sei. Talbot erwähnte, dass man damit leicht Blätter und Blumen im Sonnenlicht copiren kann. Er gab damals an, dass solches Papier mit Silbernitratüberschuss empfindlicher sei, als solches, welches schliesslich nochmals in einem Kochsalzbad gebadet wurde; jedoch könne man, schreibt Talbot, dieses Papier sofort wieder empfindlicher machen, wenn man es wieder in Silberlösung badet; dann werde es sogar empfindlicher als nach dem ersten Silberbade und gestatte sogar die Erzeugung

2) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 171.
3) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 303.

von Bildern in der Camera obscura (?). Besonders wichtig sind Talbot's Angaben über das Fixiren der Papierbilder und besonders hierin besteht der grosse Werth und die historische Wichtigkeit seiner Publikation über die photographischen Papierbilder. Er gab drei Fixationsmittel an: 1. Das erste Mittel, womit er Erfolg hatte, war Jodkalium, welches das Silbersalz des Papieres in sehr unempfindliches Jodsilber umwandelt. Er schrieb es in geringer Concentration vor. 2. Eine starke Kochsalzlösung, in welche das Papierbild getaucht wird. 3. Zeigt Talbot an, dass ihm Herschel eine sehr schöne Methode zur Fixirung mitgetheilt habe, er könne jedoch diese Erfindung Herschel's (nämlich, wie sich später herausstellte, die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron) ohne Bewilligung des letzteren noch nicht mittheilen.

Am 1. März 1839 theilte Talbot[4]) als neues Fixirmittel Ferrocyankalium mit, welches jedoch nicht immer sichere Resultate gebe. Nunmehr machte er auch Herschel's Erfindung allgemein bekannt, dass nämlich das unterschwefligsaure Natron ein ausgezeichnetes Fixirmittel sei. Herschel hatt nämlich in den Jahren 1819 und 1820 die Salze der unterschwefligen Säure entdeckt und studirt und die lösende Wirkung des unterschwefligsauren Natrons für Chlorsilber schon damals gefunden. Talbot erkannte die ganze Tragweite dieser Entdeckung und bemerkte mit Recht, dass der Vortheil der Herschel'schen Methode darin bestehe, dass sie das Chlorsilber gänzlich aus dem Papier entfernt und nicht bloss die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze herabdrückt (wie dies z. B. beim Jodkalium der Fall ist).

Am 15. März 1839 schrieb Talbot eine weitere Mittheilung an Biot, welche in der französischen Academie der Wissenschaft verlesen wurde und die wichtige Entdeckung der grossen Lichtempfindlichkeit von Bromsilber-Papier enthielt[5]). Er tränkte Papier mit Silbernitrat, dann mit Bromkalium und hierauf nochmals mit Silbernitrat und trocknete es dann. Er fand, dass dieses Papier selbst im schwachen Lichte sehr empfindlich sei und im Lichte anfangs bläulichgrün, dann olivengrün und schwarz werde. Talbot erhielt sogar in der Camera nach 6—7 Minuten ein Bild eines Fensters. Die Fixation geschah wie beim Chlorsilber-Papier. Biot bestätigte die grosse Lichtempfindlichkeit des Talbot'schen Bromsilber-Papieres[6]).

Durch Talbot und Herschel war somit die Grundlage unserer photographischen Copirverfahren auf Chlorsilber-Papier und Bromsilber-Papier gelegt worden.

---

4) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 341.
5) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 409.
6) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 410.

Den beiden Engländern gebührt das Verdienst, den photographischen Process auf Papier lebensfähig gemacht und das beste Fixirmittel gefunden zu haben.

Talbot erkannte auch die grosse Wichtigkeit des Copirprocesses auf Papier zu jenen Zwecken, welche wir kurzweg als Lichtpauserei bezeichnen. Er legte nicht nur 1839 Copien von Zeichnungen vor (s. o.), sondern am 23. März 1840 übersendete er der französischen Academie der Wissenschaften getreue photographische Copien von alten Schriften und Documenten, deren Genauigkeit und Leserlichkeit auch die Mitglieder der Academie des Belles-Lettres zur vollen Anerkennung veranlasste[7]).

Auch Daguerre hatte eine Methode angegeben, um Chlorsilber-Papier herzustellen. Biot theilte diese Methode in der Sitzung der französischen Academie der Wissenschaften vom 18. Februar 1839 mit[8]), welche Daguerre schon seit 1826 gekannt haben soll. Er tränkte Papier mit „Salzsäure-Aether", dann mit Silbernitrat. Das Fixiren geschah in sehr unvollkommener Weise durch Waschen mit Wasser.

Die Methode Daguerre's mit Salzsäure-Aether fand jedoch keinen Eingang in die photographische Praxis.

(Ueber die gleichfalls im Jahre 1839 publicirte Methode Lassaigne's, durch Copiren directe positive Copien zu erhalten, haben wir schon an anderer Stelle berichtet. S. unser Ausführliches Handbuch der Photographie Bd. 2, S. 47.)

Im Jahre 1840 stellte Herschel seine wichtigen Untersuchungen über das Verhalten verschiedener auf Papier aufgetragener Silberverbindungen gegen das Sonnenspectrum an. Er verglich Silbernitrat-, Chlorsilber- und Bromsilber-Papier und fand, dass das „chemische Spectrumbild" auf ersterem 1,57 mal länger als das leuchtende sichtbare Spectrum war, bei Chlorsilber war es 1,8 mal und bei Bromsilber sogar 2,16 mal länger, so dass die Ueberlegenheit des letzteren in Bezug auf Empfindlichkeit gegen verschiedene Strahlen daraus hervorging[9]).

Auch Becquerel gab an, dass ein mit Bromkaliumlösung bestrichenes, getrocknetes und mit Silbernitrat behandeltes Papier empfindlicher ist, als Chlorsilber-Papier[10]).

Fyfe beschrieb im Jahre 1839 eine Methode zur Herstellung von photographischem Papier mit phosphorsaurem Silber. Er behandelte

---

7) Comp. rend. Bd. 10, S. 485.
8) Comp. rend. 1839. Bd. 8, S. 246.
9) Philos. Transact. for 1840. S. 26.
10) Bibl. univers. Bd. 33, S. 400. Pogg. 1841. Bd. 130, S. 43.

entweder Papier nacheinander mit phosphorsaurem Natron und Silbernitrat oder bestrich das Papier mit einer Lösung von phosphorsaurem Silber in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Die damit hergestellten Lichtbilder fixirte er mit Ammoniak[11]). Diese Methode fand jedoch keine Anwendung in der photographischen Praxis (s. u.).

Vérignon hat zuerst im Februar 1840 ein Chlorbromsilber-Papier empfohlen (gesalzen mit Chlorammonium, Bromnatrium und Chlorstrontium), unter der Bemerkung, dass das Bromid das Papier empfindlicher als reines Chlorid mache[12]). Er fixirte mit Fixirnatron.

Zum Salzen der positiven Copirpapiere wurden ausser Chloriden oder Bromiden allerlei Präparate empfohlen, z. B. Jodide, Fluoride etc.

Z. B. A. v. Buda salzte Positivpapier mit Chlorammonium, Bromkalium, Jodammonium und Fluorammonium[13]).

Taylor theilte 1840 mit, dass man ein verbessertes Copirpapier dadurch erhalte, wenn man das mit Kochsalz gesalzene Papier mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (durch Zusatz vom Ammoniak zu Silbernitrat, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst) imprägnirt[14]) und Talbot beschrieb 1844 ein ganz ähnliches Verfahren[15]).

Nach vielen Versuchen und den practischen Erfahrungen vieler Jahre erkannte man das Chlorid als das beste Salz für den Positivprocess, welches in der Folge der Hauptbestandtheil der Salz- oder Albumin-Papiere, sowie der Emulsions-Copirpapiere blieb, zu welchem allerdings häufig verschiedene Zusätze gemacht wurden; unter diesen verdient besonders der Zusatz der Citrate Erwähnung.

Hardwich studirte im Jahre 1856 das Verhalten des citronensauren Silbers im positiven Copirprocess genauer. Damit zubereitetes Papier wird am Lichte ziegelroth, durch Zusatz eines löslichen Chlorides geht diese Farbe in Purpur über. Er benutzte 6 1/2 g Citronensäure, welche mit Soda neutralisirt wurde, 6 1/2 g Salmiak, 0,6 g Gelatine und 300 g Wasser. Das Bild erscheint nach dem Belichten braun oder purpurfarbig und nach dem Fixiren ziegelroth. Im Goldbade wird es jedoch schön purpurfarbig oder purpurschwarz. Benutzt man statt einer reinen Silbernitratlösung zum Sensibilisiren ammoniakalische Silberlösung, so wird die Empfindlichkeit grösser. Die Bilder werden bei Gegen-

11) Edinb. new philos. Journ. 1839. S. 144. Dingler, Polytech. Journ. Bd. 74, S. 55.
12) Compt. rend. 1840. Bd. 10, S. 336.
13) Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 8. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1855. S. 4.
14) Athenaeum. No. 670. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 77, S. 467.
15) Repert. of pat. inv. Jan. 1844, 47. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 44.

wart des Citrates kräftiger als ohne dasselbe und haben den unangenehmen blauen Ton nicht[16]).

Die Erfindung Talbot's, auf Jodsilberpapier mit kurzer Belichtung Bilder mit der Gallussäure-Hervorrufung herzustellen, wurde im Jahre 1841 gemacht und in England patentirt (s. Bd. 2, S. 78). Diese Methode ist insofern für den Copirprocess von Wichtigkeit, weil sie auch zur Herstellung positiver Drucke sowie von Vergrösserungen Anwendung fand.

Im Jahre 1848 hatte Niepce de St. Victor an Stelle des Talbot'schen Negativpapieres eine auf Glas aufgetragene Stärke- oder Eiweissschichte eingeführt (S. Bd. 2, S. 95). Blanquart-Evrard hatte sich kurze Zeit darauf mit dem Albuminverfahren auf Glas beschäftigt und im Jahre 1850 fand er, dass Albumin oder Milchserum sowohl auf Negativ-Papier als auf Positiv-Papier günstig wirke, indem die Bilder hierdurch an Feinheit gewinnen (S. Bd. 2, S. 80).

Blanquart-Evrard legte in der Sitzung der französischen Academie der Wissenschaften am 27. Mai 1850[17]) seine Methode der Präparation von photographischem Papier mittels eines Gemisches von Milchserum und Eiweiss vor; er beabsichtigte dadurch die Bräunung des Papieres beim Entwickeln mit Gallussäure (nämlich für Negativ-Papiere) zu hindern. Zugleich beschrieb er die Präparation von Positivpapier mit Eiweiss, welches er mit Kochsalz salzte und mit concentrirter Silberlösung (1 : 4) sensibilisirte. Er fand, dass das Albumin-Papier Copien von sehr schönem Ton und einer grossen Feinheit gibt[18]).

Da die Porosität und Rauheit des Papieres ein Hinderniss für die Feinheit in den positiven Abdrücken auf Papier ist, so erwies sich die Einführung derartiger Ueberzüge sehr günstig. Noch heute wird das gesilberte Albumin-Papier in grosser Menge für photographische Positive verwendet.

Im April 1851 theilte Blanquart-Evrard mit, dass sich Bilder aus Albuminpapier mittels Gallussäure und Essigsäure entwickeln lassen[19]).

Ein gelatinirtes Chlor-Brom-Papier wurde um das Jahr 1850 oder 1851 für den Positiv-Process empfohlen und zwar wurde in einer

16) Journ. Phot. Society London. Bd. 3, S. 6. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 23.

17) Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 663.

18) „Le papier positif préparé à l'albumine donne des épreuves quelque peu luisants, mais d'un ton plus riche et d'une finesse et d'une transparence beaucoup plus agréables" — schreibt Blanquart a. a. O.

19) Compt. rend. 1851. Bd. 32, S. 555.

in dieser Zeit erschienenen Broschüre von Romieu[20]) eine Mischung von 8 Theilen Gelatine, 25 Theilen Chlornatrium und 3 Theilen Bromkalium zum Präpariren des Papieres empfohlen, welches auf einem starken Silberbade sensibilisirt wurde. Vielleicht gab die von Poitevin im Mai 1850 veröffentlichte Methode der Herstellung von Negativen auf Glas mittels Leim die Anregung zu der obigen Anwendung des Leimes im Positivprocess. —

Unter den für positive Abdrücke angewendeten Substanzen wurde Stärkemehl zuerst von De Brebisson angewendet[21]). Er präparirte Papier (statt mit Albumin) mit gekochter Tapioka-Stärke[22]), welcher er Seesalz oder Salmiak zusetzte, sowie eventuell etwas Weinsäure oder Bernsteinsäure, um mehr russschwarze Töne zu erhalten.

Die positiven Papierbilder auf Chlorsilberpapier weisen in der Regel einen unschönen Farbenton auf, der sich dem Ziegelroth nähert. Das Schönen und Dunkelfärben der Bilder geschah Anfangs vermittels Schwefel; die Ueberführung des Bildes in dunkles Schwefelsilber geschah Anfangs mit einem alten oder mit Essigsäure angesäuerten Fixirnatronbad, in welchem sich langsam Schwefel ausscheidet.

In den Vierzigerjahren war nur das Färben der Papierpositive mittels Schwefelung durch Fixirnatronbäder, welche in Folge eingetretener Zersetzung Schwefel ausschieden, bekannt. Alte Fixirnatronbäder färben die Papiercopien allmählig braun. Blanquart-Evrard beschrieb im Jahre 1847 diese Wirkung des Fixirnatrons[23]) und erwähnt, dass der Grund des Dunklerfärbens in einer Reaktion des Silbernitrates auf das Eixirbad bestehe und dass man frische Fixirnatronbäder bald in „den gehörigen Zustand“ überführen könne (d. h. dass es die Papierbilder dunkel färbt), wenn man in das Bad ein wenig concentrirte Silberlösung giesst[24]).

Blanquart-Evrard hatte auch den Zusatz von Essigsäure zum Fixirbade empfohlen. — Der Abbé Laborde fügte eine Mischung von essigsaurem Ammoniak und Essigsäure[25]) zum Fixirnatron (Cosmos, vom 16. Dec. 1853). — Durch alle diese Zusätze wird aus dem Fixirnatron die ällmählige Ausscheidung von Schwefel bewirkt.

---

20) In Valicourt's Manuel de Photogr. 1851, S. 317, findet diese Broschüre Erwähnung: „Dans une brochure récemment publié par la maison Romieu nous trouvons un nouveau mode de préparation du papier positif.“

21) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 6.

22) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47.

23) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 32.

24) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 275.

25) Vergleich die analoge Vorschrift von Barreseoil und Davanne im Bullet. Soc. franç. de Photogr. 1855. S. 107.

Aubrée färbte die Copien, indem er sie aus dem Fixirnatronbade nahm und ohne abzuspülen in verdünnte Salpetersäure (4 : 250 Theilen Wasser) legte, worin die Farbe dunkler wurde[26]).

Das Schönen (Tonen) der positiven Papierbilder mit Goldsalzen wurde von Le Gray im Jahre 1850 eingeführt. In seiner Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre“ (Juni 1850. Paris), in welcher auch zuerst der Verwendung des Collodions Erwähnung geschah (s. Bd. 2, S. 108), beschrieb Le Gray die Herstellung possitiver Papierbilder auf Salzpapier. Er empfahl nicht nur das Fixiren mittels eines Fixirnatronbades, dem etwas Silbernitrat zugesetzt war und auf S. 22 erwähnt er, dass er sehr schöne sammtartige Töne erhielt, wenn er die Copien in ein Bad von sog. Sel d'or (d. i. unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron) in einer Verdünnung von 1 : 1000 tauchte. (Die Anwendung des unterschwefligsauren Natron und Chlorgold war nämlich bereits im Jahre 1840 von Fizeau zum Vergolden der Daguerreotypien angewendet worden und das Sel d'or von Fordos und Gélis 1844 beschrieben. S. Bd 2, S. 74.)

Humbert de Molard beschrieb im Jahre 1851 (15. Januar 1851. Société d'encouragement, S. 44) die Anwendung verschiedener Goldbäder. Er wusch die Copien zuerst in Ammoniak, behandelte sie dann mit dem Goldsalz von Gelis und Fodor (unterschwefligsaures Goldoxydulnatron) oder mit einer Lösung von Gold in Königswasser, welche mit Kreide neutralisirt war („Kreide-Goldbad“). Schliesslich fixirte er mit einer jodhaltigen Cyankaliumlösung. Dieser Process war — was das Behandeln mit Ammoniak und Fixiren mit Cyankalium anbelangt — unvortheilhaft, aber er verdient unsere Beachtung, weil wahrscheinlich zum ersten Male in dieser Abhandlung die Anwendung des neutralen Chlorgoldbades (mit Kreide) beschrieben ist.

Später empfahl Le Gray an Stelle des Sel d'or das Behandeln mit einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorgold-Lösung. Er erwähnte in seiner zweiten Broschüre „Photographie; Traité nouveau des procédés sur papier et sur verre“ (welche ohne Jahreszahl gedruckt, jedoch nach Dr. E. Hornig im Jahre 1854 erschienen ist), dass man dasselbe zur Verbesserung des Tones der Bilder auf Salzpapier, welches (z. B. bei schlechtem Wetter) nur kurz belichtet und dann mit Gallussäure entwickelt wurde, benützen könne. Ferner empfiehlt er sowohl für Salzpapier- als auch für Albuminpapier-Copien (ohne Hervorrufung) das sauere Chlorgoldbad; die Copien wurden gewaschen, in ein Bad von 1 Theil Chlorgold, 25 Theilen Salzsäure und 1000 Theilen Wasser

26) Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 747.

gebracht, dann gut gewaschen, damit keine Säure ins Fixirbad gelangt, und schliesslich mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Die Salzsäure sollte das freie Silbernitrat in Chlorsilber umwandeln, die Weissen der Copie klären und das Niederschlagen des Goldes auf dem Silberbilde beschleunigen. Le Gray vermied die Anwendung angesäuerter Fixirbäder und suchte jede Schwefelausscheidung in denselben zu vermeiden. Man beobachtete, dass bei dem Tonungsverfahren mit saurer Chlorgoldlösung die Intensität der Copien stark abnimmt und dieselben somit sehr kräftig gehalten werden müssen. Da diese zerstörende Wirkung grösser ist, wenn die Lösung des Chlorids freie Salzsäure enthält, so dachte man daran, die freie Säure durch den Zusatz eines Alkali zu vermindern.

So entstanden an Stelle der anfangs verwendeten sauren Goldbäder die neutralen oder alkalischen, welche nicht nur einen grösseren Reichthum der Farbentöne beim Schönen gaben, sondern auch den Vortheil hatten, das Fixirbad nicht zu verändern, wenn die Papiere aus dem Goldbade in die Fixirlösung gebracht wurden.

Eine mit Kreide neutralisirte Chlorgoldlösung wurde schon, wie erwähnt, von Humbert de Molard (1851) und auch von Bayard[27]) zum Schönen der positiven Bilder angewendet, jedoch liess letzterer dieses Bad nach dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron folgen, was den Farbenton unbeständig machen muss, weil das beim Vergolden entstehende Chlorsilber im Bilde bleibt.

Die Einführung der alkalischen Goldbäder (vor dem Fixiren) verdanken wir Waterhouse in Halifax, wahrscheinlich im Jahre 1858[28]), es wurde kohlensaures Natron (oder später doppeltkohlensaures Natron) zum Chlorgold zugesetzt.

Man benutzte z. B. eine Lösung von 1 Theil Soda in 400 Theilen Wasser und fügte 1 Theil Chlorgold auf 3000—4000 Theile dieser Lösung hinzu[29]).

Die Vortheile dieser Verfahren bestanden nicht nur darin, dass man die Copien nicht so dunkel zu drucken brauchte, weil sie in alkalischen

---

27) Cosmos. Bd. 6, S. 710.

28) Hardwich nennt Waterhouse als den Erfinder des alkalischen Goldtonungs-Verfahrens (Hardwich, „Manual of phot. Chemistry". 1859. S. 157). Da Hardwich die Methode Waterhouse's änderte, indem er noch eine zur Neutralisation ungenügende Menge Citronensäure hinzufügte und diese seine Methode schon im Dec. 1858 publicirte, so vermuthe ich, dass Waterhouse die alkalische Vergoldung schon 1858 einführte, weil sonst Hardwich die Priorität dieser Neuerung haben würde.

29) S. die Beschreibung des Schönens mit alkalischen Goldbädern von Hughes (Horn, Phot. Journ. 1860. Bd 14, S. 19).

Goldbädern die Bilder weniger stark angriffen, sondern auch dass ein Vergilben der Papiere im Bade nicht eintreten konnte, was leicht geschehen konnte, wenn das Silbernitrathältige Bild in die unterschwefligsaure Goldlösung (Sel d'or) gelangte.

Hardwich führte im December 1858 besonders für Albuminpapier zuerst ein Goldbad mit alkalischer Reaction und einem organischen Salze (nämlich citronensaurem Natron) ein, welches von Vielen als regelmässiger wirkend erkannt wurde und mehr blauviolette Farbentöne als das Soda haltige Bad gab. Hardwich mischte 3 Theile doppeltkohlensaures Natron (? Sesquicarbonat of Soda), 1 Theil Citronensäure und 280 Theile Wasser mit Chlorgoldlösung; die Menge der Citronensäure reichte also nicht hin, um die Soda zu neutralisiren [30]). Statt Citronensäure erwähnte Hardwich die Möglichkeit der Anwendung von Weinsäure[30]).

Maxwell Lyte veröffentlichte im Jahre 1859 [31]) die Methode der Vergoldung mittels phosphorsaurem Natron und Goldchlorid (1 g Chlorgold, 20 g phosphorsaures Natron und 1 l Wasser), welche sicherer als die bis dahin gebräuchlichen Goldbäder wirkte und haltbarer war als die Bäder mit Citronensäure; es wirkte insbesondere bei Albuminpapier gut, welches mehr Schwierigkeit beim Schönen im Goldbad darbot, als Salz-Papier. Lyte betonte, dass das Bad schwach alkalisch oder neutral, aber keinesfalls sauer sein dürfe.

In demselben Schreiben erwähnte Maxwell Lyte, dass man statt des phosphorsauren Natrons auch mit dem gleichen Erfolge Borax verwenden könne, und besonders das Boraxbad bürgerte sich später allgemein ein.

John Hey Wod wendete im November 1859 eine Mischung von Borax und doppeltkohlensaurem Natron mit Chlorgold als Tonbad an[32]).

Der Abbé Larbode empfahl kurz darauf (1860) eine Mischung von essigsaurem Natron (3 : 100) und Chlorgold als ein sicheres Goldbad, welches vor dem Fixiren angewendet wurde[33]). Das Schönungsbad mit

---

30) Journ. of Phot. Soc. London. Dec. 1858; Bullet. de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 22.

31) Der Brief M. Lyte's, welchen er über diesen Process an die französische Photographische Gesellschaft richtete, ist vom 20. December 1858 datirt! Er gelangte jedoch erst in der Sitzung vom 21. Januar 1859 zur Verlesung (Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 34).

32) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 13, S. 38. The phot. Journ., Liverpool and Manchester. Nov. 1859.

33) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 12. Cosmos, 1860. Bd. 16, S. 460. — Es ist mir keine ältere Publikation über das Goldbad mit essigsaurem Natron bekannt als diejenige von Laborde; auch Leake nennt dieses Goldbad das „Laborde'sche" (Phot. News. Bd. 5, S. 458; Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 180). Ich finde auch

essigsaurem Natron erfreute sich bald besonderer Beliebtheit und wird noch heute vielfach verwendet und auch mit anderen Salzen combinirt (z. B. verwendete Hughes[34]) u. A. eine Mischung von essigsaurem Natron und Soda).

Davanne und Girard machten aufmerksam, dass ähnlich wie phosphorsaures und kohlensaures Natron etc., auch der Borax und das geschmolzene essigsaure Natron wirken, indem sämmtliche alkalisch reagiren[35]).

Bereits im Januar 1858 hatte Le Gray die Beobachtung bei der französischen Academie der Wissenschaften niedergelegt, dass es vortheilhaft sei, dem Chlorgoldbade eine Kochsalzlösung beizumischen, weil man dann vor dem Vergolden das Silbernitrat aus den Papieren nicht so sorgfältig auszuwässern brauche; denn dasselbe wird durch Kochsalz sofort in Chlorsilber umgewandelt, welches keine Störung bewirke, wogegen Silbernitrat sich im Fixirnatronbade unter Bildung von Schwefelsilber umsetzen könne[36]).

Als Verbesserung dieses Verfahrens führte Le Gray im selben Jahre das Tonungsverfahren mit Chlorkalk ein, welches gleichfalls zu den alkalischen Goldbädern zu zählen ist, da Chlorkalklösung immer alkalisch (nach Aetzkalk) reagirt. Er löste 3 Theile Chlorkalk in 1000 Theilen Wasser, filtrirte und setzte 1 Theil Chlorgold zu; hierin erhalten die Bilder eine schwarzblaue Färbung. Jedoch hatte diese Methode noch nicht die später übliche Gestalt, weil Le Gray ausserdem die im Chlorkalkgoldbade getonten Bilder noch weiter in ein gemischtes Jod-Fixirnatronbad brachte[37]).

Im Jahre 1860 führte Fordos[38]) in die Photographie die Anwendung von den Golddoppelsalzen, Natriumgoldchlorid und Kaliumgoldchlorid anstatt dem Chlorgold, welches stets sauer reagirt, ein. Gélis und Fordos hatten bereits im Jahre 1844 das Sel d'or, d. i. unterschwefligsaures Goldoxydulnatron, entdeckt; Fordos machte nun aufmerksam, dass sauere Chlorgoldlösungen das unterschwefligsaure Natron allmählig unter Schwefelausscheidung zersetzen. Da die Doppel-

---

Hannafort (in Liesegang's „Der Silberdruck" 1884. S. 2) als Erfinder des Goldbades mit essigsaurem Natron angegeben, ohne dass sich ein Quellennachweis, welcher diese Angabe begründen würde, daselbst vorfindet, oder dass ich eine Publikation Hannaford's, welche älter als die Laborde'sche wäre, vorgefunden hätte.

34) Phot. Archiv. 1863. S. 286.

35) Phot. Archiv. 1864. S. 200.

36) S. Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 15.

37) Bulletin de la Soc. franç. de Phot. Januarhett. 1859. S. 13.

38) Bulletin Soc. franç. Phot. Kreutzer, Zeitschr. für Phot. 1860. Bd. 2, S. 153.

chloride neutral sind, so ist die Ursache der Schwefelung der Bilder im Fixirbade vermieden.

Das Kaliumgoldchlorid oder das entsprechende Natriumdoppelsalz konnte in verdünnter Lösung (1 : 1000) ohne weiteren Zusatz einer alkalisch-reagirenden Substanz als Goldbad verwendet werden[39]), jedoch bemerkte Hardwich[40]) und viele Andere, dass man durch Zusatz von etwas Alkali etc. die Farbe der Copien abändern könne. In der Folge wurden häufig diese Doppelsalze an Stelle des Chlorgoldes in den verschiedenen Goldbädern benutzt.

Das Goldchloridcalcium wurde zuerst von Sutton in England im Jahre 1862 verwendet[41]) und Schnauss theilte mit, dass man es einfach durch Sättigen des sauren Chlorgoldes mit kohlensaurem Kalk (Kreide) erhalten könne[42]). Die „Kreidegoldbäder" fanden später häufig Anwendung.

Schwefelcyanammonium als Fixirmittel wurde zuerst von Meynier im Jahre 1863 angegeben[43]). Es bürgerte sich zu diesem Zwecke nicht ein, jedoch erlangte das Tonbad mit Chlorgold und Schwefelcyanammonium für positive Bilder mehr Bedeutung, welches gleichfalls von Meynier zuerst im Jahre 1863 angewendet wurde[44]) und dieses Bad giebt nicht nur schöne warme Nuancen bei Albuminpapier, sondern es wurde später, insbesondere für Bilder auf Chlorsilbercollodion, angewendet.

Das Abschwächen übermässig kräftig copirter positiver Papierbilder mit Cyankalium wurde bereits von Vernier im Jahre 1860 empfohlen[45]), welcher eine Lösung von 1 Theil Cyankalium, 6 Theilen Ammoniak und 1000 Theilen Wasser benutzte.

Das Räuchern des gesilberten Albumin-Papieres mit Ammoniak wurde zuerst von R. Le Grice in Aachen im Jahre 1857 in seiner Broschüre „Erfahrungen auf dem Gebiete der practischen Photographie" (S. 100) angegeben; er schrieb: „Wird Albuminpapier starken Ammoniakdämpfen in einem geschlossenen Raume ausgesetzt, so lässt es sich leichter behandeln (mit Goldbädern) und die absorbirte Quantität Ammoniak macht es empfindlicher."

Das Ueberziehen des Papier-Positivs mit einer Mischung von Wachs und Terpentinöl hatte bereits Anderson im Jahre 1855 angewendet

39) Liesegang, Phot. Archiv. 1860. S. 80.
40) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 163 aus Brit. Journ. Bd. 8, S. 54.
41) Phot. Archiv. 1863. Bd. 4, S. 14.
42) Phot. Archiv. 1863. S. 15.
43) Phot. Archiv. 1863. S. 65.
44) Phot. Archiv. 1863. S. 208.
45) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 272 aus La Lumière. 1860. S. 81.

und sehr schöne Ansichten von Rom damit zugerichtet. Golch Hepburn hatte diese Methode von Anderson erfahren und weiter verbreitet[46]).

Maxwell Lyte wendete schon 1856 das gegenwärtig allgemein benutzte Cereat zum Wachsen der Papierpositive an, indem er mit Wachs und Terpentin „eine Art Pomade“ machte und diese mit Flanell auf das Bild rieb[47]).

Die jetzt noch häufig in Anwendung stehende Methode, Papierbilder mittels einem auf Glas aufgetragenen Gelatineüberzug mit Hochglanz zu versehen (sog. Emailliren der Papierbilder) beschrieb bereits Mayall aus Paris im Jahre 1851 im „Athenaeum“[48]). Er rieb eine Spiegelglasplatte mit Ochsengalle ein, trug eine Gelatineschicht auf dieselbe auf und presste nach dem Erstarren der Schichte das befeuchtete positive Lichtbild auf. Nach dem Trocknen werden die Ränder eingeschnitten und das Bild abgehoben. Diese Behandlung der Papierbilder fand viele Nachahmung.

Auch Le Brebisson überzog die Stärke-Papiercopien mittels eines Pinsels mit einer Mischung Hausenblase und Gummi[49]).

Davanne und Girard machten 1859 die Mittheilung, dass gesilbertes Papier sehr lange unverändert aufbewahrt werden kann, wenn man es in einer vollkommen trockenen Atmosphäre verwahrt; nach drei Monaten gab ihnen unter solchen Umständen das Papier dieselben Resultate, wie am ersten Tage[50]). Marion hatte nach diesen Angaben eine Büchse mit doppeltem Boden, worin Chlorcalcium zum Absorbiren der Feuchtigkeit vorhanden war, zum Conserviren von empfindlichen Papieren construirt und der französischen Photographischen Gesellschaft im Januar 1859 vorgelegt[51]).

Seely schlug 1859 vor, das gesilberte Albumin-Papier dadurch haltbarer zu machen, dass man das Positiv-Silberbad durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sauer macht[52]). Die Salpetersäure wirkt jedoch bei weitem nicht so günstig (insbesondere für den Farbenton der Bilder), als der Zusatz von Citronensäure zum Positiv-Silberbad, welches im Jahre 1869 von Adolf Ost in seiner Broschüre „Wichtige Enthüllungen auf dem Gebiete der Photographie“ (Wien, 1869) zuerst empfohlen wurde. Er liess das Albuminpapier auf einem

46) Horn, Phot. Journ. 1855. Bd. 3. S. 87.

47) Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 307. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 27.

48) Auch Dingler, Polytechn. Journ. 1851. Bd. 122, S. 217.

49) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 49.

50) Bulletin de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 8.

51) Bulletin de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 3.

52) Phot. News. 16. Dec. 1859. Horn, Phot. Journ. Bd. 13, S. 63.

Bade von 1 Theil Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure, 1 Theil Alcohol und 12 Theile Wasser durch 2—3 Minuten schwimmen; solches Papier hält sich mehrere Wochen lang, während das auf reinem Silbernitratbad sensibilisirte Albuminpapier an der Luft schon in einigen Tagen bräunlich wird.

Die Herstellung von haltbarem, gewaschenem, sensibilisirtem Albuminpapier (mit Ammoniakräucherung) wurde von Fritz Haugk und Th. Baden in Altona im Jahre 1869 beschrieben[53]). Dieses Papier ist haltbar, ist aber wegen des Mangels an freiem Silbernitrat wenig lichtempfindlich und gibt kraftlose Copien; vor dem Gebrauche muss es Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden, worauf es sehr schöne kräftige Copien liefert.

Leyendecker veröffentlichte 1871 die Methode, ungewaschenes gesilbertes Albuminpapier dadurch längere Zeit in weissem Zustande aufzubewahren, dass er es zwischen Fliesspapier legte, welches mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron getränkt war[54]).

Die weiteren Einzelheiten der verschiedenen Copirmethoden und die Verbesserungen, welche sie im Laufe der Zeit erfahren haben, werden im Nachfolgenden beschrieben werden.

---

53) Phot. Archiv. 1869. S. 322; 1870. S. 343. Zwischen Baden und seinem Assistenten Haugk brach über die Priorität der Erfindung dieses Processes ein Streit aus, welcher schwer zu entscheiden ist, da beide in demselben Laboratorium arbeiteten. Haugk hatte das Verfahren etwas früher in Krüger's Phot. Zeitung vom 25. October 1869, Baden im Phot. Archiv vom 12. Nov. 1869 publicirt (S. Phot. Archiv. 1870. S. 322 u. 343. Photh. Mitth. Bd. 6, S. 303).

54) Phot. Archiv. 1871. S. 128.

DRITTES CAPITEL.

CHEMISCHE VORGÄNGE BEI DER ENTSTEHUNG DER PHOTOGRAPHISCHEN SILBERDRUCKE.

1. Verhalten silbersalzhältiger Papiere im Lichte. Wenn ein mit Chlorsilber und Silbernitrat präparirtes Papier dem Lichte ausgesetzt wird, so ist die Reihenfolge der Töne (abgesehen von verschiedenen Variationen je nach der Präparationsart): hellviolett, blauviolett, schieferblau, bronzefarbig. Wenn die Bronzefarbe erreicht ist, so tritt keine fernere Veränderung mehr ein. Taucht man das Papier in Fixirnatronlösung, so werden die violetten Töne verändert und die Schicht wird roth- oder gelbbraun.

Reines Chlorsilber oder Papier, welches mit Chlorsilber ohne Silbernitratüberschuss präparirt ist, färbt sich im Lichte wohl auch rasch, aber die Zersetzung schreitet nicht vor und die Färbung ist nicht intensiv (s. S. 25); sie verschwindet grösstentheils im Fixirnatron. Wahrscheinlich bildet sich im Lichte Silbersubchlorid, welches bei weiterer Lichtwirkung nur langsam zu metallischem Silber reducirt wird.

Silbernitrat ist für sich allein auf Papier ziemlich unempfindlich (s. S. 24).

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlorsilber und Silbernitrat verändert sich das Chlorsilber rasch im Lichte, weil das letztere als „chemischer Sensibilisator“ wirkt (s. S. 25). Das im Lichte aus dem Chlorsilber ausgeschiedene Chlor wird von dem Silbernitrat absorbirt, bildet neuerdings Chlorsilber, welches sich rasch wieder zersetzt etc.; auf diese Weise erfolgt eine viel kräftigere Veränderung, wie bereits Davanne und Girard, sowie H. W. Vogel, ausführten.

Hierbei wird aus dem Silbernitrat Salpetersäure ausgeschieden und in der That gibt das im Lichte geschwärzte gesilberte Papier an Wasser eine schwach sauere Reaction ab (Davanne und Girard).

Bei Gegenwart von Salpetersäure erfolgt die Reduction der Silberverbindungen langsamer und so mag es sich erklären, dass gesilberte Papiere, welche mit Ammoniak geräuchert sind, sich rascher und kräftiger im Lichte schwärzen. In der That verwendet man das Räuchern mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak beim Copirprocess. Es wirkt das Ammoniak als Sensibilisator (Absorptionsmittel für Chlor) und ersetzt einen Ueberschuss an Silbernitrat.

Sobald in den lichtempfindlichen Papierarten ausser Chlorsilber und Silbernitrat noch organische Substanzen (Eiweiss, Gelatine, Stärke etc.) vorhanden sind, so kommt zu der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers auch noch die selbständige Lichtempfindlichkeit des Silberalbuminates oder des Gemisches von Silbernitrat mit Leim oder anderen organischen Substanzen hinzu. Diese Gemische geben an und für sich schon kräftige Lichtbilder von variablem Farbenton, welche jedoch keine so hübschen Copien geben als wenn ausserdem Chlorsilber zugegen ist.

2. Verhalten silberhältiger Leim- oder Eiweiss-Lösungen im Lichte. Nach Davanne und Girard[1]) geben Gemische von gelöster Gelatine, Stärke und Eiweiss mit Silbernitrat und etwas Chlorsilber im Sonnenlichte stets gefärbte Niederschläge, welche etwas unverändertes Chlorsilber, metallisches Silber und organische Substanzen enthalten und eine eigenthümliche dunkle Färbung zeigen; nach dem Behandeln mit Fixirnatron besteht der Niederschlag aus metallischem Silber und enthält noch immer eine organische Substanz. Diese „Verbindungen von Silber und organischen Substanzen" zeigen nach Davanne und Girard in der Farbe dieselben Verschiedenheiten, wie entsprechend präparirte Papiere, indem das im Lichte entstehende frei vertheilte Silber sich mit den organischen Substanzen vereinigt. Hierbei spielt das Silbernitrat in Berührung mit der organischen Substanz die Hauptrolle und das Chlorsilber eine Nebenrolle.

3. Verhalten fester silberhaltiger Leim- oder Eiweiss-Schichten im Licht. Eine Schicht von Gelatine oder Eiweiss, gemischt mit Silbernitrat (auf Glas aufgetragen) färbt sich im Lichte bald purpurbraun und hinterlässt nach dem Fixiren eine ähnliche dunkle Silberschicht, wie sub 2 erwähnt wurde. Chlorsilber in Gelatine oder Albumin vertheilt zeigt dagegen eine verhältnissmässig geringe Aenderung im Lichte (Davanne und Girard[2]).

Nach Davanne und Girard bestehen die im Lichte geschwärzten Bilder auf photographischem Papier, welches Chlorsilber, überschüssiges

1) Recherches sur la formation des epreuves photographiques. 1864. S. 57.

2) Davanne et Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques positives. Paris, 1864.

Silbernitrat und organische Substanzen (Eiweiss, Leim etc.) enthält, aus fein zertheiltem metallischen Silber, welches organische Substanzen festhält, durch welche die verschiedene Färbung des Bildes (je nach der Leimung) erklärt wird.

4. Beim Fixiren der positiven Bilder wird durch das unterschwefligsaure Natron das Chlorsilber, sowie Silberalbuminat und andere unlösliche oder schwerlösliche Silbersalze entfernt. Falls in der Copie Silbersubchlorid verhanden ist, so wird dasselbe in metallisches Silber und sich auflösendes Chlorsilber gespalten. Die im Lichte entstandenen gefärbten Silberverbindungen verändern mit Fixirnatron wohl die Farbe, geben aber die organische Substanz nicht völlig ab (Davanne und Girard).

Gesilberte chlorsilberhaltige Albumin-Papiere geben an eine zweiprocentige Cyankaliumlösung jede Spur von unlöslichen Silbersalzen ab; dieses greift aber auch die Bildstellen der Copie stark an. Unterschwefligsaures Natron oder Ammoniak fixirt nicht so vollkommen, sondern lässt in dem Albumin-Papier eine kleine Spur der Silberverbindung zurück, welche fähig ist sich mit der Zeit zu färben (Davanne und Girard[3]). Beim Fixiren des im Lichte gefärbten Chlorsilber- oder Albumin-Papieres wird die hübsche purpurbraune oder violette Farbe in ein hässliches Gelbbraun verändert, welche man durch das „Schönen", „Tonen" oder Vergolden bessert.

Ammoniak als Fixirer greift die Leimung des Papieres an und wirkt stark auf den Farbenton ein (macht ihn röthlich; Davanne und Girard).

5. Zusammensetzung der Silberdrucke und Verhalten beim Vergolden. Während Davanne und Girard[4]), Spiller[5]) u. A. annehmen, dass beim positiven Silbercopirprocess (Salz-Papier, Albumin-Papier) das dunkle Lichtbild aus metallischem Silber besteht, welches durch beigemengte organische Substanzen (und wohl auch durch den Grad der molecularen Vertheilung verschieden gefärbt ist) — sprach Hardwich[6]) und nach ihm Monckhoven[7]), Abney[8]) u. A. die An-

3) Recherches sur epreuves phot. 1864. S. 66.

4) Davanne et Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. Paris, 1864.

5) Philosoph. Magazine. XIX. S. 186. Kreutzer, Zeitschr. für Phot. 1870. Bd. 1, S. 184.

6) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. — Bericht der Commission der Londoner phot. Gesellschaft. (Hadow, Hardwich, Llewelyn. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 365.)

7) Monckhoven, Traite de Phot. 1880. S. 63.

8) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 199

sicht aus, dass das Silberalbuminat und andere organische Präparate nach der Schwärzung im Lichte nicht metallisches Silber, sondern eine dunkle Silbersuboxyd-Verbindung bilden, welche durch Fixirnatron nur schwierig zersetzt werde. Ein entscheidender Beweis ist weder für die eine noch für die andere Annahme erbracht, trotz der eingehenden Discussion in früheren Jahren[9]).

Hardwich[10]) hebt folgende Punkte als wichtig für die Beurtheilung des Copirprocesses hervor:

Gelatine mit Silbernitrat gesättigt und dem Lichte ausgesetzt, löst sich nicht mehr in heissem Wasser; sie löst sich aber in einer heissen Lösung von Aetzkali und bildet eine blutrothe Lösung. Belichtetes Silberalbuminat löst sich nicht mehr in Fixirnatron, während unbelichtetes sich darin auflöst.

A) Gewaschenes Chlorsilber in einer Collodionschicht auf Glas färbt sich violettblau und diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber von Ammoniak; es dürfte Silbersubchlorid entstanden sein. B) Wird aber eine ebensolche Chlorsilberschicht mit Eiweiss überzogen und in Silbernitrat gebadet, so färbt es sich im Lichte tief olivenbraun; diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure aufgelöst, nicht aber von Ammoniak. Werden die gefärbten Schichten A und B mit Fixirnatron fixirt, so verhalten sie sich gegen Reagentien verschieden. Das fixirte Chlorsilberbild A amalgamirt sich mit Quecksilber, wird von KCy und Kaliumhypermanganat wenig verändert und von Schwefelwasserstoff geschwärzt. Das mit Fixirnatron fixirte Bild mit Silberalbuminat (B) amalgamirt sich nicht mit Quecksilber, wird von Cyankalium langsam gelöst, von Schwefelwasserstoff gebleicht und von Kaliumhypermanganat oxydirt (Hardwich[11]). Daraus folgert Hardwich, dass das Chlorsilberbild vor dem Belichten aus Silbersubchlorid und nach dem Fixiren aus metallischem Silber besteht. Wenn Albumin, Leim etc. zugegen ist, so enthält das Bild Silbersuboxyd, verbunden mit einer organischen Substanz und diese Verbindung wird durch Fixirnatron nicht ganz zersetzt. Denn obgleich sowohl das Silbersubchlorid als das Oxyd durch Fixirmittel zersetzt werden, so scheint dies mit diesem letzteren doch nicht der Fall zu sein, wenn es mit Albumin verbunden ist.[12])

Geschwärztes Silberalbuminat enthält nach Monckhoven[13]) wahrscheinlich eine Verbindung von Silbersuboxyd mit Albumin, denn es löst sich in Salpetersäure weder auf noch entfärbt es sich. Dagegen löst Aetzkali die geschwärzte Verbindung vollkommen auf.

---

9) Vergl. besonders die Broschüre von Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. Paris, 1864 und die Abhandlungen von Hardwich, Hunt, Miller, Malone, Normandy, Conduché (im Journ. phot. Society of London. Bd. 3, S. 5, 20 und 78. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 4, 43, 67 und 73. La Lumière. 1856. S. 118 u. ff. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 166). — Reade nimmt für Davy die Priorität der Idee in Anspruch, dass die photographischen Bilder eine Verbindung von organischer Materie und Silber sind (Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 5. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 4. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 168).

10) Hardwich, Manuel d. phot. Chemie. 1863. S. 23.

11) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 24.

12) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 25.

13) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 63.

Auch Abney[14]) nimmt an, dass Silbernitrat und eine organische Substanz nach Schwärzung im Lichte eine dunkle Verbindung eines Oxydes von Silber und einer organischen Substanz enthält. Dieses Oxyd wäre beständig und nicht durch unterschwefligsaueres Natron angegriffen, während Cyankalium dasselbe angreift.

Die Weissen eines mit Fixirnatron gut fixirten Albuminbildes enthalten nach Sutton[15]) kein Silber mehr. Legt man das Bild in eine sehr schwache Lösung von Schwefelammonium (z. B. 1 Tropfen auf 100 ccm Wasser), so färbt sich das ziegelrothe Bild bald braun bis schwarz und wird schliesslich gelblich, ohne dass sich die Weissen verfärben (Sutton). Nach anderen Angaben sollen jedoch Spuren von Silberverbindungen auch in den Weissen des Bildes enthalten sein.

So fand z. B. Carey Lea in den Weissen der völlig fixirten und vergoldeten Albuminbilder eine geringe Menge Silber vor, deren Anwesenheit er durch die Widerstandsfähigkeit des Silberalbuminates gegen Fixirmittel erklärt[16]).

Lea gibt an, dass in gesilbertem und fixirtem Albumin-Papier in den Weissen Silbersalz noch enthalten ist, weil sich dieses nach dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron und Waschen mit Schwefelammonium braunschwarz färbt.

Cyankalium fixirt das Silber höchst vollständig, leider wird aber das Bild auf Albumin-Papier sehr geschwächt. Bekanntlich schwächt Cyankalium das Bild auf Collodion sehr wenig. Der Grund soll in dem Vorhandensein einer organischen Silberverbindung liegen und vielleicht auch in einer feineren Zertheilung des Silbers auf der Papiercopie. (Arch. 1866. S. 913 aus Philad. Phot.)

Unfixirtes gesilbertes Albumin-Papier enthält im Durchschnitt 4,25 Proc. reines Silber[17]).

Fertige fixirte (nicht vergoldete) Albumin-Papierbilder enthalten (bei 100 Grad C. getrocknet) ungefähr 0,116 Gew.-Proc. metallisches Silber.[18])

Bei der Vergoldung (Tonen) der Silberbilder mit Goldlösungen tritt eine einfache Substitution ein, indem an Stelle des metallischen Silbers im Papierbilde sich Gold niederschlägt und dafür eine äquivalente Menge des metallischen Silbers verschwindet. Z. B. wirkt Chlorgold auf Silber nach folgender Gleichung:

$$3\,Ag + AuCl_3 = Au + 3\,AgCl.$$

Es bildet sich also Gold und Chlorsilber; in ähnlicher Weise findet das Tonen mit Platinsalzen statt. Es verwandelt sich also das Silberbild mehr oder weniger vollständig in ein Gold- oder Platinbild.

---

14) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 199.
15) Phot. Corresp. 1869. S. 202.
16) Phot. Corresp. 1867. S. 8.
17) Fähling, Phot. Mitth. Bd. 16, S. 60.
18) Prof. Pohl, Kreutzer's, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 3, S. 139.

Das Verhältniss des ausgeschiedenen Goldes zum zersetzten Silber regelt sich nach den chemischen Aequivalenten der in den Process eintretenden Goldverbindung und des Silbers im Bilde. Allerdings erfolgt nach Davanne und Girard die Substituirung des Goldes für das Silber unter gewöhnlichen Umständen niemals vollständig, sondern die Vergoldung geschieht in diesem Falle ebenso wenig durch die ganze Masse hindurch, als beim Eintauchen einer Silberplatte in eine Vergoldungsflüssigkeit. Das Verhältniss zwischen dem Silber- und Goldgehalte in einer vergoldeten Salz- oder Albumin-Papiercopie ist aber erfahrungsmässig ziemlich beständig.

Gewöhnliche vergoldete und fixirte Silberdrücke enthalten nach Davanne und Girard neben Gold noch viel metallisches Silber und zwar auf 1 Theil Gold noch 2 bis 3 Theile Silber; erst nach 30stündiger Einwirkung des Goldbades sinkt der Silbergehalt unter $^1/_3$ des Goldgehaltes[19]) und selbst nach langer Einwirkung entzieht sich ungefähr $^1/_4$ des in der Copie vorkommenden Silbers der Umsetzung in Gold.

Nimmt man mit Pohl an, dass die fertigen (fixirten) nicht vergoldeten Albuminbilder rund 0,1 Gew.-Proc. metallisches Silber enthalten, so werden sie nach dem Vergolden und Fixiren ungefähr 0,06 Gew.-Proc. Silber und 0,03 Gew.-Proc. Gold enthalten.

Nach Schnauss ist möglich nach langer Zeit eine völlige Umwandlung in Gold herbeizuführen (Phot. Archiv. 1863. S. 51), was Davanne und Girard bestreiten.

6. Verhalten der Silberdrucke gegen Reagentien.

Carey Lea gibt folgendes Resumé seiner Versuche über das Verhalten von Albuminbildern:[20])

1. Kurz fixirte Albuminbilder vergilben in den Weissen durch Wirkung von Ozon. Gehörig lang fixirte Albuminbilder (20 bis 25 Min.) werden durch Ozon (und wahrscheinlich auch bei atmosphärischer Luft) nicht gelb.

2. Schlechtes Waschen vor dem Vergolden beeinträchtigt die Weissen sehr (im Falle des getrennten Tonens und Fixirens).

3. Ein sorgfältiges vergoldetes und fixirtes Bild widersteht verdünnter Salpetersäure (4proc.).

4. Ozon bleicht die Copien viel stärker als Salpetersäure. (Vergoldete Bilder wiederstehen viel besser.)

Albuminbilder werden durch Schwefelwasserstoff gelbbraun, in Chlordampf verschwinden sie gänzlich; schweflige Säure bleicht die

19) Davanne und Girard, Phot. Archiv. 1863. S. 291; 1864. S. 34. (Auch in Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. 1864.)

20) Phot. Corresp. 1867. S. 17.

Bilder nicht, aber färbt die Weissen gelb[21]). Wird ein fixirtes (nicht vergoldetes) Silberpapierbild einer Schwefelwirkung ausgesetzt, so färbt es sich anfangs schwarz, später verschwindet der Ton und das Bild wird gelb. Das gelbe Product ist nicht schwefelsaures Silber, welches in Wasser löslich ist, während das vergilbte Bild unlöslich ist, sondern eine nicht näher bestimmte Verbindung („gelbes Schwefelsilber"? —[22]).

Werden Silbercopien durch mehrere Monate in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft aufbewahrt, so sind nicht getonte oder gut mit Goldsalz getonte beständig. Die mit Schwefel getonten Copien leiden aber stark und werden fuchsig; die in altem unterschwefligsauren Natron-Goldbad getonten ebenfalls. Copien auf Eiweiss- und Caseïn-Papier leiden sehr durch Feuchtigkeit und werden selbst durch einen Wachsüberzug nicht geschützt. Die Einwirkung des Lichtes hat auf das schnellere Verschwinden des Bildes keinen Einfluss (Hardwich[23]).

Jedes geschwefelte oder Schwefel enthaltende positive Silberbild wird mit der Zeit in feuchter Luft gelb[24]).

---

21) Taylor, Phot. Archiv. 1868. S. 309.

22) Hardwich, Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 169. Horn, Phot. Journ. Bd. 5, S. 81. Cosmos. Bd. 8, S. 256.

23) Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 39 und Bd. 2, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 170.

24) Davanne und Girard (Bull. Soc. franç. 1856. S. 141. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 168. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 29).

VIERTES CAPITEL.

DIE PHOTOGRAPHISCHEN GRUNDLAGEN DES POSITIVEN COPIRPROCESSES MIT SILBERSALZEN.

Die Grundlage für den positiven Copirprocess ist das Chlorsilber und das Silbernitrat bei Gegenwart organischer Substanzen, wie Papier, Stärke, Eiweiss, Gelatine, Citronensäure etc.

Das Chlorsilber, sowie das mitunter angewendete Bromsilber etc. wird in der Regel dadurch auf dem Papiere erzeugt, dass dasselbe mit Chlornatrium oder einem anderen Chloride gesalzen und dann durch Baden in Silbernitratlösung empfindlich gemacht wird. Hierbei entsteht Chlorsilber und Natriumnitrat nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Das Silbernitratbad bleibt an der Papierfläche haften und demzufolge findet sich bei dieser Bereitungsweise stets überschüssiges Silbernitrat nebst dem Chlorsilber auf dem Papiere.

Seltener wird das positive Copirpapier mit einer Silbersalz-Emulsion überzogen (Chlorsilbercollodion, Gelatineemulsion).

I. Silbernitrat auf Papier.

Silbernitrat für sich allein auf reinem Papier färbt sich wohl auch im Lichte dunkel, allein nicht so rasch und intensiv, als wenn Chlorsilber zugegen ist. (S. die photometrischen Bestimmungen weiter unten.)

Tränkt man reines Papier, z. B. schwedisches Filtrirpapier, mit Silbernitratlösung, so erhält man graue und kraftlose Copien, welche ungeeignet zur Wiedergabe von Bildern sind. Der Grund liegt theilweise darin, dass die bei der Reduction des Silbernitrates frei werdende Salpetersäure den weiteren Zersetzungsprocess verlangsamt.

Wesentlich grösser wird die Empfindlichkeit, wenn man ammoniakalische Silbernitratlösung verwendet (s. S. 18 und S. 32).

Die Gegenwart von Chlorsilber beschleunigt sehr die photographische Veränderung des gesilberten Papieres, wie bereits Davy (s. S. 3) wusste. Die Empfindlichkeit von Papier, welches Chlorsilber oder Bromsilber neben überschüssigem Silbernitrat enthält, ist bedeutend grösser, als von Papier, welches nur Silbernitrat enthält. Auch phosphorsaures Silber oder citronensaures Silber ist auf Papier lichtempfindlicher als reines Silbernitrat-Papier (Hardwich).

Ein Lichtbild auf reinem Silbernitrat-Papier lässt sich durch blosses Waschen mit Wasser und wenn man dies noch so sorgfältig vornimmt, niemals ganz fixiren. Allerdings ist die Silbermenge, welche zurück bleibt, sehr gering und deshalb dunkelt auch das Bild nicht stark nach. (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç Bd. 5, S. 340. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. I, S. 117.)

Ueber den Einfluss der Eigenschaften des Silbernitrates, sowie von Silberoxydammoniak etc. auf die Copien s. S. 31 unten.

II. Chlorsilberpapier.

Chlorsilber, bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat, färbt sich auf Papier nicht nur rascher (s. S. 17) als Silbernitrat-Papier, sondern auch intensiver und gibt Bilder von grösserer Kraft und besserem Farbenton. Die Gegenwart des Silbernitrates ist bei diesem Processe nothwendig, indem dasselbe bei der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte wie ein Sensibilisator wirkt (s. Bd. I, S. 27 und Bd, I, S. 10) und die Abspaltung des Chlor beschleunigt. War das Silberbad concentrirt, so tritt diese Wirkung deutlicher hervor, als bei verdünnten Silberlösungen.

Wird das Chlorsilber-Papier nach dem Sensibilisiren mit Silbernitrat gut gewaschen, so dass das letztere entweder gänzlich oder bis auf geringe Spuren entfernt wurde, so ist das Papier nicht nur unempfindlicher, sondern hat auch die Eigenschaft verloren, im Lichte sich intensiv zu schwärzen; den Copien mangelt die Kraft und die Tiefe der Schwärzen. Setzt man es aber den Dämpfen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak aus, so bessern sich die Eigenschaften (s. S. 18).

Die Natur des Chlorides, d. h. das Metall, an welchem das Chlor gebunden ist, hat keinen merklichen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des damit gesalzenen und gesilberten Papieres.

Dies gilt für die gebräuchlichen Chloride, z. B. Chlorkalium, -natrium, -ammonium etc. (M. Dougall[1]), Wright[2]).

Jedoch nehmen die verschiedenen Chloride einen Einfluss auf den Farbenton, welche das damit hergestellte Chlorsilber-Papier im Lichte annimmt. Nach Davanne und Girard[3]) ist der sauere oder alkalische Zustand des Chlorides insofern von Einfluss, als er immer einen mehr rothen Farbenton der Copie erzeugt, als der neutrale Zustand.

Diese Färbungen sind ziemlich deutlich unmittelbar nach dem Belichten sichtbar, ändern sich aber im Fixirnatron sehr, jedoch bleibt in der Regel ein Einfluss auf das fertige Bild etwas kenntlich. So wird Chlorsilberpapier, welches mit Chlornatrium hergestellt und dann mit Silbernitrat sensibilisirt ist, mehr schwärzliche und Chlorbaryum violette Töne geben (Beckingham[4]).

Die genauesten Angaben über das Verhalten des aus verschiedenen Chloriden dargestellten Chlorsilbers macht Hunt.[5]) Die verschiedenen Färbungen, welche das Chlorsilber-Papier unter farbigen Gläsern annimmt, sind:

	Unter			
	blauem Glas	grünem Glas	gelbem Glas	rothem Glas
Salmiak	olivenbraun	blassbraun	braun	dungelorange
Chlorkalium	hellpurpur	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpur	blau	violett	rothbraun
Chlorbaryum	purpur	lila	rothbraun	blassrosa
Chlorcalcium	reichviolett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reichbraun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün.

Drummond[6]) erzeugte verschiedene Töne bei Photographien auf Malerleinwand, je nach der Natur des Chlorides, womit er es salzt:

Mit Chlorammonium (2 Proc.) wird der Ton bläulich, mit Chlorcalcium röthlich, mit Chlorbaryum bräunlich. (Als Silberbad diente 6 Theile Silbernitrat, 48 Theile Wasser, 0,1 Theil Citronensäure.)

1) Jahresber. f. Chemie. 1865. S. 96.

2) Jahresber. f. Chemie. 1866. S. 81.

3) Compt. rendus. Bd. 58, S. 634. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 127, S. 174 und 306.

4) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 44.

5) Nach Gmelin, Handbuch d. Chemie. 5. Aufl. Bd. 1, S. 163.

6) Phot. Archiv. 1867. S. 346.

Gegenwärtig verwendet man zum Salzen von photographischen Papieren (Stärke- oder Albumin-Papier) in der Regel Chlornatrium oder Chlorammonium oder Chlorbaryum.

Hierbei darf man die Verschiedenheit der Aequivalentgewichte bei der Anwendung verschiedener Chloride nicht ausser Acht lassen, z. B. enthalten 10 Theile Chlorammonium soviel Chlor wie 11 Theile Chlornatrium und 22 Theile Chlorbaryum. (Ueber den Einfluss der Menge des Salzes auf den Copirprocess s. u.)

Aus Salzsäure erzeugtes Chlorsilber wurde von Gaudin[7]) in der Photographie auf Papier verwendet. Er setzte ein Blatt Papier eine Minute lang dem Dampf rauchender Salzsäure aus, überstrich dann mit einer fast gesättigten Silbernitratlösung und liess es dann trocknen. Das trockene Papierblatt wurde in der Camera belichtet und mit einer concentrirten schwefelsaueren Eisenvitriollösung hervorgerufen. Fixirt wurde nach dem Waschen mit Aetzammon.

Humbert de Molard empfahl statt des Kochsalzes zur Erzeugung von positivem Chlorsilberpapier reine Salzsäure zu nehmen. Dadurch behauptet er einen schönen Bistre-Ton zu erhalten (Martin, Handb. d. Phot. 1852. S. 117). — Diese Art der Chlorirung des Papieres mit Salzsäure fand niemals Eingang in die photographische Praxis, sondern in der Regel wird Chlornatrium, Chlorammonium und Chlorbarium benutzt.

Setzt man Chlorsilber-Papier Chlordämpfen aus, so wird alles freie Silbernitrat beseitigt. In einer Chlor-Atmosphäre ist gesilbertes Papier sehr lange haltbar.

Es copirt aber nur sehr langsam und gibt nach stundenlangem Copiren in der Sonne ein flaues Bild mit blauem Ton[8]).

III. Bromsilberpapier.

Bereits Herschel (1840) und Becquerel (1841) hatten die grössere Empfindlichkeit des Bromsilbers gegenüber dem Chlorsilber gefunden (s. S. 5 und 6). Dies bemerkt man auch bei dem mit Bromkalium etc. gesalzenem Eiweisspapier. Wird dieses gesilbert und dann (ohne das anhängende Silbernitrat abzuwaschen) nach dem Trocknen mit Ammoniak geräuchert, so ist es ausserordentlich empfindlich. Es färbt sich fast momentan am Tageslichte und unter einem Negativ copirt es 2 bis 3 mal rascher als geräuchertes Chlorsilberpapier. Diese grössere Empfindlichkeit des Bromsilberpapieres tritt besonders bei gedämpftem Licht hervor; ja selbst bei Petroleum- oder Gaslicht zeigt dasselbe noch deutliche Eindrücke, wenn das gewöhnliche Chlorsilberpapier kaum Spuren davon erkennen lässt. Die Ammoniak-Räucherung ist bei Bromsilberpapier sehr nützlich.

---

7) Compt. rendus. Bd. 20, S. 857. Dingler, Polytechn. Journ. 1854. Bd. 96, S. 224.
8) Voigt, Phot. Mitth. 1867. Bd. 4, S. 42.

Das Bromsilber-Papier tont im alkalischen Goldbad gut und nimmt vorzugsweise Purpurtöne an. Indess erlangt es nicht ganz die intensive Färbung wie das Chlorsilber, deshalb empfahl Schultz-Sellack für die Praxis eine Mischung von Chlor- und Bromsalz (2 bis 3 Theile Chlornatrium und 1 Theil Bromnatrium). (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 267.)

Diese Angaben wurden von Schimann, der mit Chlor- und Bromammonium arbeitete und das Albumin mit $2^1/_2$ Proc. Salzen versetzte, bestätigt. (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 291.)

Trotz der grösseren Empfindlichkeit fanden die bromsilberhältigen Albumin-Papiere keinen Eingang in die Praxis, weil die Copien nicht die Brillanz der gewöhnlichen gesalzenen Albuminbilder besitzen.

Ueber die Verwendung von Bromsilber-Emulsion (Gelatine-Emulsion, Collodion-Emulsion) zu verschiedenen photographischen Processen, wurde bereits in den früheren Bänden dieses Werkes berichtet.

IV. Jodsilber im Copirprocess.

Jodsilber findet im directen Copirprocess (ohne Hervorrufung) keine Anwendung, indem es sich nicht genügend intensiv schwärzt, um kräftige Copien zu geben. Es nimmt wohl bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat im Lichte rasch eine Färbung an, welche aber nach dem Fixiren sehr stark zurückgeht.

Ein Jodsilbergehalt des Chlorsilber- oder Albumin-Papieres ist ungünstig, indem solche Copien sich nur sehr schlecht im Goldbade tonen lassen.

Jodsilber im Positiv-Silberbade ist gleichfalls schädlich, indem es das Erzielen guter Töne im Goldbade sehr erschwert. Alte Negativbäder eignen sich daher sehr schlecht zum Silbern von Albumin-Papier, besser sollen sie wirken, wenn man das Jodsilber durch Verdünnen mit viel Wasser ausscheidet und dann nochmals auf die richtige Concentration eindampft[9]).

V. Wirkung organischer Substanzen beim Copirprocess.

Papier, welches zuvor mit einer Lösung von Hausenblase, Gelatine, Gummiarabicum, Eiweiss und dergleichen überzogen und dann mit Silbernitrat getränkt ist, schwärzt sich schneller als reines Silbernitrat-Papier wie schon Halleur (Kunst der Phot. 1853. S. 53) erwähnt, aber langsamer als Chlorsilber-Papier (s. S. 30).

Verschiedene organische Substanzen bringen eine angenehme Verschiedenheit des Tones des reducirten Silbersalzes hervor (s. S. 18) und

9) S. Phot. Mitth. Bd. 5, S. 133 und 237.

besonders Eiweiss gibt im Vereine mit Silbernitrat empfindliche und sich im Lichte kräftig schwärzende Papiere.

Auch Chlorsilber-Papier wird bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat und organischen Substanzen in seinen Eigenschaften geändert.

Ueber die Wirkung von organischen Substanzen bei dem Copirprocess mit Salz-Papier stellten Davanne und Girard[10]) Versuche an. Sie fanden, dass die Leimung (Eiweiss, Gelatine, Stärke) des Papieres für die Färbung der Photographien von der grössten Bedeutung ist, da die leimenden Substanzen eine chemische Verbindung mit dem Silbersalz eingehen und die schöne rothe Färbung des Bildes bedingen, während Papier ohne Leim immer nur eine graue Färbung hervorbringt.

Beim Sensibilisiren solcher Papiere mit Silbernitrat muss man die Bildung von 1. Chlorsilber, 2. einer Verbindung von Leim mit dem Silber salz, 3. eines Ueberschusses von Silbernitrat unterscheiden. Das erstere liefert schnell eine nur matte oberflächliche Zeichnung, der Ueberschuss an Silbersalz gibt dem Bilde die nöthige Tiefe und die organische Silberverbindung die charakteristische rothe Färbung.

Die Ursache dieser Erscheinung besteht also darin, dass nicht allein die Chlorverbindung sich unter dem Einflusse des Lichtes schwärzt, sondern auch das Silbernitrat, verbunden mit der Leimung des Papieres. Bei Gegenwart von Albumin wird die Farbe der Copie mehr röthlich und zugleich Glanz erzeugt. Gelatine macht die Färbung weniger roth, noch weniger bewirkt dies Stärke, welche auch geringeren Glanz gibt. Caseïn, welches in der Milch enthalten ist, gibt gute Schärfe und eine röthliche Farbe der Copien, ähnlich wie Albumin, aber keinen Glanz; wäre es nicht so schwierig, lösliches Caseïn zu bereiten, so würde es wahrscheinlich mehr zur Anwendung kommen (Hardwich[11]).

Mit Chloriden versetzter Molken, welchen zuerst Blanquart-Evrard anwendete (s. S. 8), ertheilt den positiven Chlorsilber-Papier-Copien schöne Purpurtöne, ohne den Bildern Glanz zu ertheilen.

Als gutes Beispiel sei Beckhingham's Vorschrift angegeben:

Man bringt siedende Milch durch etwas Essig zum Gerinnen, filtrirt sie und setzt auf je 100 Theile Molken 2 Theile Salmiak und 10 Theile Alkohol zu. Damit wird Papier getränkt, getrocknet und in einem Silberbade (1 : 8) sensibilisirt (Phot. Notes. 1857. S. 116. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 46).

Das sensibilisirte Molkenpapier färbt sich beim Aufbewahren von selbst blau.

Im Lichte nimmt es ein röthliches Purpur an, während Eiweiss-Papier dunkelbraun-chokoladefarbig wird.

---

10) Compt. rendus. Bd. 58, S. 634. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 127, S. 174 und 306.

11) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1803. S. 194.

Gelatine, mit Chlorsalz versetzt, giebt einen brauchbaren Ueberzug für Positiv-Papier; die Oberfläche ist jedoch in diesem Falle matt, während sie mit Eiweiss glänzend ist. Es eignet sich für die Benutzung einer ammoniakalischen Silberlösung, welches bei Albumin-Papier nicht anwendbar ist, weil die ammoniakalische Flüssigkeit das Eiweiss angreifen und nicht genügend unlöslich machen würde (Hardwich). Gelatine löst sich unter diesen Umständen in der Kälte nicht auf.

(Ueber die Verwendbarkeit verschiedener in Gelatine emulsionirter Silbersalze zum positiven Copirprocess s. den III. Band dieses Werkes.)

Albumin.

Wird ein mit Albumin überzogenes Papier mit einer starken Silbernitratlösung behandelt, so wird die Albuminschicht unter Bildung von Silberalbuminat unlöslich. Dieses Papier, welches anhaftendes Silbernitrat enthält, ist zwar weniger empfindlich als Chlorsilber-Papier mit Silberüberschuss (Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. V, S. 47; Marktanner, s. u.) gibt aber kräftigere Copien.

Man pflegt dem Eiweiss etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorsalz zuzusetzen, wonach in dem Papier ausser dem Silberalbuminat und Silbernitrat noch Chlorsilber vorhanden ist, was auf die Entstehung des positiven Bildes günstig wirkt. (Ueber die Quantität des zugesetzten Chlorides etc. s. Capitel: Albumin-Papier.)

Jedoch ist dieser Zusatz eines Chlorides zum Eiweiss nicht unerlässlich nothwendig, sondern man erhält auch mittels blossem Eiweiss (ohne Salzung) und einem gewöhnlichen Silberbade gute Copien, wie zuerst Schultner[12]) im Jahre 1865 und dann Schnauss[13]) (1866) zeigten. Dies findet seine Erklärung darin, dass einerseits im Eieralbumin stets ein gewisser Gehalt an Chlorsalzen vorhanden ist und andererseits, dass das Silberalbuminat an und für sich lichtempfindlich ist.

Wird gesilbertes Albumin-Papier gewaschen, so wird es unempfindlicher und erlangt im Lichte keine so intensive Schwärzung; deshalb gibt solches Papier keine guten Copien. Räuchert man es jedoch mit Ammoniak, so steigt die Empfindlichkeit wieder und die Copien werden sehr kräftig. Auch Behandeln dieser Papiere mit salpetrigsaurem Kali wirkt förderlich (s. u.), indem es als Sensibilisator wirkt (s. Bd. I, S. 27). Darauf beruht die Herstellung haltbarer empfindlicher Papiere. (Vergl. „photometrische Versuche“ weiter unten.)

---

12) Phot. Corresp. 1865. S. 109.

13) Phot. Archiv. 1866. S. 45.

Wird gesilbertes Albumin-Papier dem Lichte ausgesetzt, so färbt es sich im Lichte röthlichbraun und geht durch verschiedene Schattirungen in Braun und Schwarzviolett über und nimmt schliesslich ein goldbroncenes Aussehen an (vorausgesetzt, dass genug überschüssiges Silbernitrat zugegen war). Nach dem Waschen mit Wasser wird die Färbung mehr röthlich und die Kraft des Bildes geht zurück.

Nach dem Fixiren mit Fixirnatron wird die Farbe aber bedeutend röther und geht in eine Art Fuchs-Roth oder Ziegelroth über. Trocknet man diese Bilder an der Luft, so wird die Farbennuance etwas dunkler. Viel auffallender ist die Veränderung, wenn man das Papier schnell an starkem Feuer trocknet: die rothe Farbe ändert sich dann bemerklich und geht in ein dämmeriges Braun über.

Die Copien auf gesilberten Albumin-Papier werden durch Goldbäder geschönt, d. h. ihre Färbung verbessert und haltbarer gemacht. Das Vergolden geschieht vor dem Fixiren, weil die Goldlösungen auf das fixirte Bild nicht mehr so günstig einwirken, wie auf das nicht fixirte Bild (s. u.).

Ueber andere Einzelheiten des Copirprocesses mit Albumin-Papier etc. s. das betreffende Capitel weiter unten.

VI. Verwendung verschiedener anderer Silbersalze zum Copirprocess.

Obschon über das Verhalten vieler anderer als der bereits erwähnten Silbersalze im Lichte und über ihre Eigenschaften beim positiven Copirprocess eine umfangreiche Literatur vorhanden ist, so sind doch die Angaben der einzelnen Autoren sehr abweichend und die Kenntniss sogar über fundamentale photochemische Eigenschaften nicht immer sichergestellt.

Genaue photometrische Versuche über das Verhalten der Silbersalze im Lichte beim Copirprocess liegen nur über eine beschränkte Anzahl von Körpern vor und werden weiter unten in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

Zum Silbercopirprocess auf Papier wurden hauptsächlich Chlorsalze und das Silbernitrat benutzt; andere Silbersalze werden selten verwendet.

1. Das Silbernitrat ($AgNO_3$) zu den verschiedenen Silberbädern für Salz-, Albumin-Papier oder anderen Silberpräparate beim positiven Silberdruck wird am besten in reinem krystallisirten Zustande oder auch in Stangen gegossen benutzt. Das Salz soll rein sein und keine anhaftende Salpetersäure enthalten; ein stärkerer

Gehalt an Salpetersäure bewirkt, dass der Farbenton der Bilder (besonders Albumin-Papierbilder) unangenehm roth und das Vergolden erschwert wird. Jedoch bewirkt das Ansäuren des Silberbades mit Salpetersäure, Essigsäure oder Citronensäure eine grössere Haltbarkeit des gesilberten Papieres, so dass es nicht so leicht freiwillig im Dunkeln sich bräunt. Für gewöhnlich werden zum Albumin-Papierprocess neutrale Silberbäder den saueren vorgezogen, weil sich die Copien leichter vergolden lassen; man fügt sogar häufig etwas kohlensaueres Silber (oder einige Tropfen kohlensaueres Natron) zu, um die sauere Reaction abzustumpfen; nur zur Herstellung von „Dauerpapier" werden sauere Bäder verwendet.

Man hat auch dem Silberbade verschiedene Salze, besonders salpetersaures Ammoniak, Natron, Magnesia etc. beigemischt, um „sparsame" Silberbäder zu erhalten, welche das Eiweiss coaguliren, selbst wenn nur schwache Silberlösungen angewendet werden (s. Capitel: Albumin-Papier.)

2. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak wird erhalten, wenn man zu einer Silbernitratlösung so lange Ammoniak hinzufügt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag sich wieder auflöst.

Reine ammoniakalische Silbernitratlösung macht das Papier empfindlicher, als reines Silbernitrat und gibt intensivere Copien; das erstere färbt sich bald am Lichte schiefergrau. Diese Eigenschaft wurde bereits oben (S. 7, 18 u. 25) erwähnt. Das ammoniakalische Silber-Papier hält sich nicht lange, sondern färbt sich bald auch im Dunklen. Auch Salzpapier, welches auf einem ammoniakalischen Silberbade sensibilisirt ist, besitzt erhöhte Empfindlichkeit und gibt Copien von hübscher Färbung (nämlich sammtartig und weniger röthlich, wie man es auf nicht albuminirtem Papier schwer erreichen kann; Hardwich).

Einige Mängel verhindern aber die Einführung dieses Salzes. Das in der Lösung enthaltene Ammoniak löst Chlorsilber mehr oder weniger auf und greift die empfindliche Schichte an, indem sie weisse und durchsichtige Flecken darin erzeugt. Ferner macht ein ammoniakalisches Silberbad das Albumin nicht unlöslich (Hardwich); deshalb verliert Albuminpapier, wenn man es darauf schwimmen lässt, seine glänzende Oberfläche und wird matt. Die ins Silberbad übergehenden organischen Substanzen färben es deshalb bald dunkel.

Gesalzenes und mit Gelatine überzogenes Papier ist noch am meisten geeignet zur Benutzung mit einem ammoniakalischen Silberbade. Hardwich löst zu diesem Zwecke 4 Theile Chlorammonium, 2 Theile Gelatine in 960 Theilen Wasser, taucht darin Papier unter, trocknet und bestreicht dieses Papier mit einer Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 8 Theilen Wasser, welche mit Ammoniak bis zur Auf-

lösung des Niederschlages versetzt wurde. Hardwich gibt noch eine andere Methode an, um eine Silberlösung mit wenig überschüssigem Ammoniak herzustellen. Er vermischt die Silberlösung in der angegebenen Weise mit Ammoniak bis der anfängliche Niederschlag sich klar löst, theilt sie dann in zwei Hälften, versetzt die eine Hälfte so lange tropfenweise mit Salpetersäure bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt und mischt dann die andere Hälfte hinzu. Die Mischung bleibt ganz klar und enthält nur die Hälfte des ursprünglichen freien Ammoniaks und greift deshalb die Chlorsilberschicht weniger an (Hardwich[14]). Die mit ammoniakalischen Silberlösungen präparirten Papiere zersetzen sich im Finstern rasch. Gegenwärtig stehen dieselben nicht im Gebrauche, sondern man zieht das Räuchern der auf neutralen oder sauren Bädern sensibilisirten Papiere mit Ammoniak unmittelbar vor dem Copiren oder während dem Copiren vor.

3. Schwefelsaures Silber ist in Wasser zu wenig löslich, um als Silberbad verwendet zu werden; deshalb ist auch der Zusatz von schwefelsauren Salzen (Alaun etc.) zum Silberbade nur in kleiner Menge möglich, da sich sonst ein Niederschlag ausscheidet.

4. Das schwefelsaure Silberammoniak in festem Zustande färbt sich nur wenig am Licht. Tränkt man Papier mit einer Lösung von Silbersulfat in Ammoniak, so gibt dasselbe bei kurzer Belichtung recht schöne zarte Copien von eigenthümlichem Ton. Aus Albuminpapier wird von dieser Lösung das Albumin gelöst (Schnauss[15]).

5. Chlorsaures Silberoxyd (Silberchlorat, $AgClO_3$) in wässeriger Lösung auf Papier aufgetragen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ungefähr so rasch wie Silbernitrat-Papier. Beim Vermischen von chlorsaurem Kali mit Silbernitrat entsteht kein Silberchlorat, sondern beide Salze bleiben unverändert neben einander bestehen (Wolfram[16]).

(Ueber Silberchlorat vergl. auch Bd. II, S. 148.)

Papier mit chlorsaurem Kali und Silbernitrat[17]) getränkt, gibt ein zum Copiren taugliches Papier; das Bild ist blau bis violett, mitunter auch bräunlich. (Cooper, Snelling's Dictionary, 1854. S. 40.)

6. Ueberchlorsaures Silberoxyd (Silberperchlorat). Wird Papier mit einer wässerigen Lösung dieses Salzes imprägnirt, so

14) Hardwich, Manuel d. phot. Chemie. 1863. S. 386.

15) Phot. Archiv. 1865. S. 157.

16) Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 33. Aeltere Angabe Spiller's s. Yearbook of Phot. 1874. S. 45.

17) Diese Mischung enthält beide Salze nebeneinander und nicht vielleicht chlorsaures Silber.

färbt es sich am Lichte dunkel; ungefähr ebenso rasch wie Silbernitrat-Papier. (Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. XVI, S. 34.)

(Ueber Silberperchlorat vergl. auch Bd. II, S. 148.)

7. Phosphorsaures Silberoxyd (Silberphosphat) schwärzt sich im Lichte in solchem Grade, dass man damit Papierphotographien erzeugen kann (s. S. 6).

Fyfe benutzte es 1839 zu diesem Zwecke. Er tränkte Papier mit phosphorsaurem Natron, Silbernitrat und schliesslich nochmals im phosphorsaurem Natron. Auch trug er auf Malerleinwand einen Brei von im Finstern getrocknetem Silberphosphat mit Terpentinöl und Canadabalsam auf, um Oelgemälden ähnliche Bilder zu erhalten. Er fixirte mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1 : 6). Diese so fixirten Bilder dunkeln zwar etwas wenig, was übrigens nach Fyfe ihre Schönheit nicht beeinträchtigen soll.

Eine Lösung von Silberphosphat in Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Papier aufgestrichen, bräunt sich am Lichte nach Fyfe rasch. Um die Zeichnung zu fixiren, soll blosses Auswaschen mit Wasser genügen (Dingler, Polytechn. Journ. 1874. S. 55. Edinb. new. philos. Journ. 1839. S. 199).

M. Lyte tauchte Papier in phosphorsaure Natronlösung (1 : 25), sensibilisirte in Silbernitrat (1 : 5) und belichtete unter einem Negativ. Das Bild lässt sich in verdünnter Salpetersäure (1 : 30) fixiren.

Er wendete dieses Copirverfahren auch auf Eiweisspapier an. (Journ. phot. Soc. Bd. 3, S. 50. Lumière. 1856. S. 76. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 27).

Nach Conduchée sollen derartige Bilder immer einen Schleier oder ein Grau in den Schatten bekommen. (Lumière. 1856. S. 141. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 28.)

Später salzte M. Lyte das Papier mit einem Gemenge von phosphorsaurem Natron, weinsaurem Natron, Seignettesalz, Milchzucker und Leim. Bei diesem Verfahren wurden keine unlöslichen Silberniederschläge (wie Chlor-, Jod-, Bromsilber) im Papiere erzeugt. (London. Soc. Bd. 3, S. 253. Bull. franç. 1857. S. 195. Kreutzer. Jahresber. 1857. S. 58.)

Setzt man phosphorsaures Natron dem Silberbade zu, so soll das Papier bedeutend empfindlicher werden; die Copien werden zugleich weicher und zarter in den Mitteltönen (Wilde[18]).

(Ueber Silberphosphat vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. 76.

---

18) Wilde nahm 5 Theile Silbernitrat, 5 Theile Natronsalpeter, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Theile phosphorsaures Natron und 100 Theile Wasser (Phot. Mitth. Bd. 4, S. 113). — Ein etwaiger Niederschlag kann durch Zusatz von Salpetersäure gelöst werden.

8. Kohlensaures Silber auf Papier mit überschüssigem Natriumcarbonat präparirt, färbt sich am Lichte grau. (Martin, Handb. d. Photogr. 1851. S. 174.)

(Ueber kohlensaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32.)

Sogenanntes „Kohlensaures Silber-Papier“ (Papier au carbonate d'argent) wurde in Frankreich 1869 von Schaeffner und Mohr in den Handel gebracht. Es liefert jedoch nur bei Gegenwart von Ammoniak gute Drucke und muss daher mit Ammoniakdämpfen geräuchert werden[19]). Nach den Analysen von Schnauss[20]) enthielt jedoch dieses Papier kein kohlensaures Silber, sondern war gesilbertes und gewaschenes Albumin-Papier.

9. Chromsaures, molybdänsaures und arsenigsaures Silber. Chromsaures Silber sowie molybdänsaures Silber verändern am Lichte die Farbe. Ersteres wird braun, später bronzig und irisirend, wie ein lange dem Lichte ausgesetzt gewesenes Silber-Papier (Blow, Mitth. 1874. Bd. 2, S. 106 aus News). Arsenigsaures Silber verändert im Lichte die gelbe Farbe in eine grünliche oder braune (Filhol). Wird Papier mit „liquor arsenicalis“ (d. i. einer Lösung von arseniger Säure in Pottasche) und dann mit Silbernitrat getränkt, so wird es im Licht ziemlich rasch schwarz (Hunt).

10. Ferridcyansilber auf Papier, durch aufeinander folgendes Behandeln des Papieres mit rothem Blutlaugensalz und Silbernitrat, gibt nach Hunt im Lichte Copien mit grünen Schatten und gelben Lichtern. Wäscht man es mit etwas Eisenvitriol, so werden die Schatten blau. (Martin, Handb. d. Phot. 1852. 122.)

11. Citronensaures Silberoxyd, durch Fällung eines citronensauren Salzes mit Silbernitrat.

Damit zubereitetes Papier wird am Lichte ziegelroth, durch Beimengung von Chlorid geht die Farbe in Purpur über (s. S. 7).

Durch Anwendung eines mit citronensaurem Silber imprägnirten Gelatine-Papiers (Baden von Gelatine-Papier mit ungefähr gleichem Gehalt an Natriumcitrat und Chlorammonium in Silbernitratlösung) erhielt Hardwich hübsche braune bis purpurfarbige Copien, welche beim Fixiren ziegelroth werden. Das Papier ist etwas weniger empfindlich als Eiweisspapier. Im Goldbade tonen die Bilder schön. Wird das Citrat-Papier mit Silbernitrat-Ammoniak statt mit Silbernitrat sensibilisirt, so wird die Empfindlichkeit weit grösser und die Bilder kräftiger.

19) Phot. Mitth. Bd. 5, S. 320.
20) Phot. Archiv. 1870. S. 17.

Das mit Silbercitrat und Chlorid präparirte Papier gibt nach dem Tonen einen Purpurton, angenehmer als das kalte Blau des reinen Chlorides[21]). (Hardwich, Journ. phot. Soc. Bd. 3, S. 6. Bull. Soc. franç. 1856. S. 179. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 25.)

Abney gab 1882 einen neuen Copirprocess mit Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd und Gelatine an. Er mischt 40 g Chlornatrium, 40 g (neutrales) citronensaures Kali, 480 ccm Wasser; 160 g Gelatine, 1680 ccm Wasser; 150 g Silbernitrat und 480 ccm Wasser. Dies wird emulsionirt, nach dem Erstarren gewaschen, dann unter Zusatz von 180 ccm Alkohol, 2 g Chromalaun und 120 ccm Wasser aufgelöst und Platten resp. Papier damit überzogen.

Dieses druckt doppelt so schnell als Albumin-Papier. Das brillante Bild sieht bei reflectirtem Licht violett, bei durchscheinendem reich chocoladenbraun aus; fixirt hat es einen sehr schönen Ton von gebrannter Terra Siena. Alle Goldbäder sind brauchbar; Borax gibt Purpur-, das Rhodanbad mehr schwarze Töne. Da bei diesem Process kein freies Silbernitrat vorhanden ist, so sollen sich die Papiere lange halten. Sollte bei der Bereitung die Emulsion körnig werden, so hilft ein 10 Min. langes Kochen, welches auch die Empfindlichkeit steigert[22]).

(Ueber die Wirkung des Sonnenspectrums auf solches Papier s. S. 53.)

Angeregt durch Abney's Versuche schlug Cotesworth vor, das Albumin-Papier nicht nur mit einem Alkalichlorid, sondern auch mit einem citronensauren Salz zu salzen; so dass sich beim Silbern Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd bildet, dann zu waschen[23]). Dagegen wurde der Einwand gemacht[24]), dass das citronensaure Silberoxyd in Wasser löslich sei und dass die Copien dann kraftlos werden, wie bei einfach gewaschenem Papier.

(Ueber citronensaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 40 u. Bd. IV, S. 42.)

12. Weinsaures Silber. Tränkt man Papier zuerst in Weinsteinsäure oder besser mit einer Lösung eines weinsteinsauren Salzes und nachher mit Silbernitrat, so verändert sich derartiges Papier am Lichte anfangs nur schwach rothbraun (s. S. 47), später aber sehr stark und nimmt eine viel schwärzere Farbe an als irgend ein anderes Silbersalz, weshalb es sich sehr gut zu positiven Bildern eignet; für negative in

21) Auf solchem Papier kann man auch das Bild mit Gallussäure entwickeln.
22) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 305. Phot. Wochenbl. 1882. S. 205.
23) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 300. Phot. Wochenbl. 1882. S. 200.
24) Ebendaselbst.

der Camera zu erzeugende Bilder eignet es sich aber wegen der grossen Unempfindlichkeit nicht (Hunt).

Die Empfindlichkeit wird durch einen Zusatz von Jodkalium oder Ferrocyankalium erhöht (Hunt[25]), Halleur[26]).

Auf Papier, welches mit weinsaurem Ammon und Chlor- und Bromsalzen präparirt und dann gesilbert ist, entstehen dunkelpurpurbraune bis purpurschwarze Copien, die kein Goldtonbad brauchen. (Burnett, Phot. Not. 1857. S. 160. Kreutzer, Jahresber. 1857. S. 68.)

(Ueber weinsaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 40.)

13. Oxalsaures Silber hat bei Gegenwart von Chlorsilber im positiven Copirprocess eine ähnliche Wirkung wie citronensaures Silber. Das mit oxalsaurem und Chlorsilber bereitete Papier zeigt eine blauviolette Farbe, welche der des gewöhnlichen Silbersubchlorides gleicht (Hardwich[27]).

(Ueber oxalsaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 33 u. Bd. IV, S. 42.)

Tränkt man Papier mit oxalsaurem Silber (nämlich mit Oxalaten, dann mit Silbernitrat) oder mit

14. Oxalsaurem Silberammonium, so erhält man weiche Bilder von hinreichender Kraft mit unversehrter Weisse (Schultner[28]).

15. Essigsaures Silber als Silberbad verhält sich nicht wesentlich anders im positiven Copirprocess als salpetersaures Silber. Nach Hardwich sollen die Schatten sich etwas stärker bronziren.

Man hat auch versucht essigsaures Silber in gelatinirtem Papier zum Copiren zu verwenden, indem man das Papier mit einer Auflösung von Gelatine und essigsaurem Natron in Wasser präparirt. Das Sensibilisiren geschieht in einem Bade von Silbernitrat, welches mit essigsaurem Silber gesättigt ist. Zum Fixiren wird das Bild nur in warmes Wasser getaucht. (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. I, S. 25 aus Phot. News.)

(Ueber essigsaures Silber vergl. auch Bd. II, S. 32 u. Bd. III, S. 8 u. Bd. 4, S. 44.)

16. Benzoësaures Silber frisch gefällt, in heissem Wasser gelöst und auf Papier gebracht, macht es mässig empfindlich; es wird anfangs grau, dann hübsch braun (Hunt).

(Ueber benzoësaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32.)

---

25) Hunt, Researches on light. 1844. S. 109.

26) Halleur, Kunst der Phot. 1853. S. 75.

27) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.

28) Phot. Corresp. 1865. S. 110.

17. Korksaures Silber. Kochsalz-Papier, welches mit einer ammoniakalischen korksäurehaltigen Silbernitratlösung sensibilisirt war, wurde von Horsley als Copir-Papier benutzt. (Chemical Gazette. 1845. No. 62. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. XCVII, S. 313.)

18. Verschiedene organische Säuren. Versetzt man die Salzung für Arrow-root-Papier mit Citronensäure, so wird der Ton der Mitteltinten rosig und die Weissen bleiben klar. Bernstein- und Weinsäure ist nicht zu empfehlen, weil es das Papier im Goldbade leicht gelb färbt (Liesegang[29]).

Bernsteinsäure fügte jedoch Weingartshofer nebst Milchzucker und Kochsalz zu der Flüssigkeit, welche zum Salzen des Positiv-Papieres diente[30]).

(Ueber organische Säuren im Negativprocess etc. vergl. auch Bd. II, S. 153 und Bd. III, S. 53 ferner beim Capitel über haltbares gesilbertes Papier.)

29) Phot. Archiv. 1860. S. 84.

30) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1886. S. 42.

FÜNFTES CAPITEL.

PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNGEN DER LICHTEMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER SILBERVERBINDUNGEN.

Die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Silberverbindungen war bis vor kurzem nicht quantitativ bestimmt, sondern nur annähernd abgeschätzt worden. Gottlieb Marktanner-Turneretscher untersuchte auf Veranlassung des Verfassers eine Reihe von unorganischen und organischen Silbersalzen photometrisch auf die Schnelligkeit, womit sie sich im Lichte färben und nahm auf die Intensität der Färbung, die sie im Lichte annehmen, Rücksicht, weil dieselbe von Wichtigkeit für die photographische Verwendbarkeit ist.

Im Nachfolgenden theilen wir das Wichtigste der Untersuchungen des Herrn Marktanner-Turneretscher[1]) mit:

„Es wurde zunächst die Fettsäurereihe ($C_n H_{2n} O_2$) und dann die wichtigeren Glieder der Oxalsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_4$) und Milchsäurereihe ($C_n H_{2n} O_3$), sowie schliesslich, wie schon erwähnt, einige andere lichtempfindliche Substanzen, besonders solche, welche in der practischen Photographie verwerthet werden, der diesbezüglichen Untersuchung unterzogen. Bei diesen photometrischen Bestimmungen wurde die Lichtempfindlichkeit aller untersuchten Verbindungen auf Chlorsilber bezogen, da dieses, in der Form von Normal-Chlorsilber-Papier angewandt, bedeutende Lichtempfindlichkeit mit grosser Intensität der Färbung verbindet und deshalb eine genauere Ablesung im Photometer gestattet, als sie bei allen übrigen lichtempfindlichen Substanzen möglich ist.

1) Sitzungsbericht der Kaiserl. Akademie der Wissenschaft. Wien. II. Abtheilung. Märzheft 1887.

Es wurde ein Chlorsilber-Normal-Papier in ähnlicher Weise, wie dies schon Bunsen that[2]), hergestellt, indem photographisches Rohpapier durch fünf Minuten langes Baden in einer Normal-Kochsalzlösung, das heisst in einer Lösung von 58,5 g Chlornatrium pro 1000 ccm Wasser chlorirt wurde; dieses so erhaltene Papier wurde an einer Ecke zum Trocknen aufgehangen und der Ueberschuss von Kochsalzlösung durch an der gegenüberstehenden Ecke des Papieres angehängte Filtrirpapierschnitzel aufsaugen gelassen. Diese im Vorrath hergestellten Salzpapiere wurden in circa 15 cm lange und $1^1/_2$ cm breite Streifen geschnitten, welch letztere dann im Bedarfsfalle durch circa fünf Minuten langes Schwimmenlassen auf einer Normal-Silberlösung, das heisst einer Lösung von 17 g salpetersauerem Silber in 100 ccm destillirtem Wasser sensibilisirt und dann in gleicher Weise wie oben geschildert zum Trocknen aufgehängt wurden. Die auf die angegebene Weise hergestellten Papiere waren, wie mehrfache Versuche zeigten und wie dies auch schon Bunsen und Roscoë fanden, untereinander vollkommen gleich lichtempfindlich. Ganz analog der soeben geschilderten Methode der Normal-Papier-Bereitung geschah die Herstellung aller übrigen zur Untersuchung nöthigen Salzpapiere, nur mit dem Unterschiede, dass zum Baden der Papierstreifen nicht wie oben Normal-Chlornatriumlösung, sondern die betreffende Normal-Salzlösung (das heisst das Molekül des Salzes, ausgedrückt in Grammen, gelöst in 1000 g Wasser) angewandt wurde. Nachdem wegen der oft nicht unbedeutenden Löslichkeit der Silbersalze zum Behufe der Sensibilisirung für jedes verschiedene Salzpapier immer frische Silberbäder genommen werden mussten, um einer etwaigen Mischung zweier Salze vorzubeugen, so hoffte ich, diese etwas kostspielige Manipulation dadurch zu umgehen, dass ich mich der in Eder's Handbuch der Photographie mehrfach abgebildeten[3]) und in der Papierphotographie häufig verwendeten Baumwollpinsel zum Auftragen der Silberlösung auf die Salz-Papierstreifen bediente. Leider waren die nach dieser Methode, nämlich durch Aufstreichen der Bäder mit Hilfe eines Pinsels hergestellten Versuchspapiere untereinander viel ungleicher lichtempfindlich, als die durch Schwimmenlassen auf dem Silberbade sensibilisirten, so dass ich wieder zu dieser Methode zurückgreifen musste.

Bunsen und Roscoë[4]) hatten gefunden, dass bei Herstellung von Normal-Chlorsilber-Papier die Lichtempfindlichkeit des resultirenden Papieres dieselbe bleibt, mag die Silberlösung zum Behufe der Sensibilisirung 15 Secunden oder 8 Minuten mit dem chlorirten Papiere in Contact sein; Aehnliches scheint auch für alle anderen unlöslichen Silberverbindungen zu gelten, hingegen musste bei allen mehr minder löslichen Silberverbindungen genau auf die Zeit der Einwirkung der Sensibilisirungsflüssigkeit geachtet werden, um gleichmässige Resultate zu erzielen, da begreiflicherweise bei längerem Verweilen des Salz-Papierstreifens auf der Silberlösung eine ansehnliche Menge der gebildeten Silberverbindung in Lösung ginge. In solchen Fällen wurden die besten Resultate bei einer Sensibilisirungszeit von zwei Minuten erreicht; aber auch bedeutend längere Zeit, bis zu 15 Minuten und darüber, war bei einzelnen Präparaten, speciell den hohen Gliedern der Fettsäure-Reihe, zur Sensibilisirung nöthig, da dieselben anfangs das Silberbad, selbst wenn es mit etwas Alkohol versetzt wurde, hartnäckig abstiessen.

Auf einige kleine practische Erfahrungen, welche sich bei der Herstellung der Kalisalze einiger Säuren, respective der betreffenden Normallösungen, ergaben, möchte ich an dieser Stelle in einigen Worten hinweisen. Im Allgemeinen wurde zur Her-

2) Siehe darüber Eder, Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 176.

3) Eder, Handb. d. Phot. Bd. 2, S. 81 u. 279.

4) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 177.

stellung der genannten Lösungen die entsprechende Gewichtsmenge Säure mit der äquivalenten Quantität Normal-Kalilauge vermischt, dann das Ganze etwas erwärmt und schliesslich, nachdem mittels Lackmus-Papier die vollständige Neutralität constatirt war, wurde noch ein Minimum der betreffenden Säure zur Erzielung einer schwach sauren Reaction (siehe unten) hinzugefügt. Diese einfache Methode musste für die höheren Glieder der Fettsäure-Reihe etwas modificirt werden, da sich dort die Säure mit der Lauge nicht mehr mischt, indem die fette Säure die wässerige Lauge abstösst. Auf Zusatz von Alkohol findet wohl eine Mischung, aber noch keine chemische Wechselwirkung statt, was man bei Zusatz von Wasser deutlich sieht, da sich die Säure dann wieder ausscheidet. Um die chemische Bindung, das heisst die Verseifung der fetten Säure, herbeizuführen, genügt es, obige alkoholische Lösung durch einige Minuten zu kochen. Zum Schlusse muss natürlich die Flüssigkeit auf das entsprechende Quantum gebracht werden, sei es durch Zusatz von Wasser oder Alkohol, falls durch ersteres allein eine weisse Trübung entsteht, oder durch weiteres Eindampfen, falls im Anfange eine grössere Menge Alkohol zugesetzt worden war. Vorsichtshalber ist es zweckmässig, sich mit einem Tropfen der resultirenden Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Silbernitratlösung zu überzeugen, ob wirklich kein freies Alkali mehr in der Flüssigkeit ist; es muss nämlich der so entstehende Niederschlag weiss, nicht durch gleichzeitig gefälltes Silberoxyd braun gefärbt sein. Um bei der practischen Durchführung sicher keinen Ueberschuss von Alkali zu erhalten, wurde, nachdem sich ohnehin eine schwach saure Reaction für die Gleichmässigkeit der Resultate als sehr vortheilhaft gegenüber einer vollständig neutralen erwiesen hatte, immer um circa einen Kubikcentimeter Normal-Kalilösung weniger angewandt, als zur vollständigen Neutralisation des entsprechenden Säurequantums nothwendig gewesen wäre.

Neben den mit Silberüberschuss präparirten Papieren wurden noch solche angefertigt, wo das Papier zuerst durch Baden in Normal-Silberlösung mit salpetersaurem Silber getränkt und nach dem Trocknen auf der betreffenden Salzlösung schwimmen gelassen wurde, eine Manipulation, bei welcher ein Ueberschuss des Alkalisalzes resultirt, somit die secundäre Wirkung des Silbernitrates[5]), welches für sich allein mit Papier lichtempfindlich ist, hinwegfällt.

Nachdem für Chlorsilber schon lange bekannt ist, dass durch kurzes Verweilen der sensibilisirten Papiere in einem mit Ammoniakdämpfen geschwängerten Raume die Lichtempfindlichkeit bedeutend steigt, da durch das Ammoniak das bei der Belichtung frei werdende Chlor gebunden wird[6]), so wurden auch in dieser Hinsicht Versuche angestellt, nachdem zu vermuthen war, dass die Neutralisation der durch die Belichtung eines Silbersalzes frei werdenden Säure fördernd auf die Empfindlichkeit wirke. Die zu diesen Versuchen bestimmten Papiere wurden unmittelbar vor der Exposition durch zehn Minuten in einer grossen Pulverflasche aufgehängt, auf deren Boden sich eine Schichte concentrirter Ammoniakflüssigkeit befand. Bei dieser „Ammoniak-Räucherung“ wurde die Vorsicht gebraucht, sie stets in einem anderen dunklen Zimmer vorzunehmen als in dem, in welchem andere Papiere zum Trocknen aufgehängt waren, da es eine bekannte Thatsache ist, dass schon sehr geringe Quantitäten von Ammoniak auf Chlorsilber-Papier sensibilisirend wirken; auch wurde ein eigener Copirrahmen nur zur Exposition dieser Papiere verwendet.

---

5) Talbot, Pogg. Ann. 48, S. 220. Hunt, Researches on light. 1854. H. W. Vogel, Pogg. Ann. 119, S. 497. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 25 u. Bd. 2, S. 12.

6) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 25.

Was nun die Art der Messung der Lichtempfindlichkeit betrifft, so sei erwähnt, dass sie mittelst Vogel'scher Photometerscalen[7]) vorgenommen wurde. Diese Photometer wurden in mehrere photographische Copirrahmen gelegt, welche Spiegeltafeln enthielten, die aus ein und derselben Tafel geschnitten waren, um sicher zu sein, dass in den einzelnen Rahmen keine verschiedene Lichtabsorption stattfinde.

Um eine möglichst genaue Ablesung zu ermöglichen, wurde das Normal-Chlorsilber-Papier nie höher als 18 bis 19 Photometergrade copirt, dann wurden die eben noch sichtbar copirten Photometergrade auf den Versuchspapieren abgelesen, die für diese Zahlen entsprechenden „Lichtmengen" auf der von Vogel seinen Photometern[8]) beigegebenen Tabelle aufgesucht und schliesslich die dort gefundenen Werthe, des leichteren Vergleiches untereinander halber, auf Chlorsilber = 100 umgerechnet. Zur leichteren Orientirung sei hier noch ein Beispiel angeführt:

Im Photometer wurde abgelesen: Chlorsilber-Papier 18 Grad, capronsaures Silber 8 Grad; die hierfür entsprechenden Lichtmengen ergeben sich auf der Tabelle 72,51 und 6,7. Auf Chlorsilber = 100 umgerechnet ist 100 : 72,51 = x : 6,7. x = 670 : 72,51 = **9** als Verhältnisszahl der Lichtempfindlichkeit von capronsaurem Silber gegenüber Chlorsilber = 100.

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerthe aus ungefähr drei bis sechs Versuchen, da einzelne photometrische Versuchsresultate nicht selten durch zufällige Nebeneinflüsse nicht unbeträchtlich abweichen. Auch die verhältnissmässige Intensität der Färbung am Lichte, sowie die Art derselben wurden in die Tabelle aufgenommen.

Hinsichtlich der chemischen Stellung der einzelnen in der Tabelle angeführten Silberverbindungen gilt Folgendes:

1. bis 6. Halogenverbindungen des Silbers.
7. Silbernitrat auf Papier.
8. Silberalbuminat.
9. bis 10. Chlorsilberalbumin-Papier.
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte.
12. bis 25. Glieder der Fettsäure-Reihe.
26. Oelsäure (Glied der Oelsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$).
27. bis 29. Glieder der Milchsäure-Reihe $C_nH_{2n}O_3$.
30. bis 31. Glieder der Oxalsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$.
32. Aepfelsäure (Oxysäure der Oxalsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_5$.
33. Weinsäure ($C_nH_{2n-2}O_6$).
34. Citronensäure $C_6H_8O_7$.
35. Hippursäure (aromatische Säure) $C_9H_9NO_3$.

Stufenleiter der Intensität:

1. sehr intensiv, 2. intensiv, 3. ziemlich intensiv, 4. mässig intensiv, 5. wenig intensiv, 6. nicht intensiv.

i = intensiv.

7) Siehe Vogel, Lehrb. d. Phot. und Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 284.

8) Es wurden Vogel's Photometer verwendet, weil für das von ihm dazu verwendete Seidenpapier schon das Verhältniss der Absorption zum auffallenden Lichte festgestellt war.

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	
1. Chlorsilber AgCl (unlöslich)	100	blauschwarz sehr i.	100	blauschwarz (intensiver als ohne NH_3-Räucherung)	80	violett sehr i.	100	violett sehr i.	Mit Salzüberschuss, obwohl sehr intensiv, doch weniger als mit Silberüberschuss
2. Bromsilber AgBr (unlöslich)	700	bläulichgrau nicht i.	900	bläulichgrau nicht i.	250	bläulichgrau nicht i.	300	bläulichgrau nicht i.	Mit Ammoniak geräuchert kaum intensiver als ohne Räucherung
3. Jodsilber AgJ (unlöslich)	300	grünlichgrau nicht i.	450	röthlichgrau nicht i.	40	gelblichgrau nicht i.	75	gelblichgrau nicht i.	Räucherung mit Ammoniak erhöht die Intensität kaum
4. Chlorsilber (AgCl) vor d. Exposition der Silbernitrat-Ueberschuss durch Waschen entfernt	95	violett, etwas ins röthliche sehr i.	100	violett, etwas ins röthliche sehr i.					Weniger intensiv als Normal-Papier; mit Ammoniakräucherung kaum intensiver als ohne dieselbe
5. Chlorsilber (AgCl) wie in No. 4 gewaschen, dann aber noch auf einer Lösung von KNO_2 schwimmen gelassen	80	An Intens. dem Normalpapier etwas nachstehend	130	An Intens. dem Normalpapier gleich kommend					Nach Abney's Verfahren (s. Phot. Jahrb. pr. 1887, p. 198) präparirt
6. Chlorsilber (AgCl) wie in No. 5 präparirt, aber statt KNO_2 schwefligsaures Natron verwendet	100	violett sehr i.	100	violett sehr i.					Die Papiere erreichen die Intensität der Normalpapiere nicht ganz, sind aber bedeutend intensiver als bloss gewasch. Papiere

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für $ClAg = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $ClAg = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $ClAg = 100$	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für $ClAg = 100$	Färbung und Intensität derselben	
7. Silbernitrat. ($AgNO_3$) auf Papier	6	röthlich nicht i.	8	röthlich nicht i.					Silbernitrat färbt sich nicht allein, sondern nur bei Gegenwart organischer Substanzen (Vergl. Eder's Handbuch d. Photogr. Bd. I, S. 24.)
8. Silberalbuminat (ohne Chlorsilber)	13	roth wenig i.	30	bläulich wenig i.					Das Papier wurde durch Schwimmenlassen auf geschlagenem Eiweiss und darauffolgendem Silbern hergestellt
9. Chlorsilberalbumin-Papier, frisch sensibilisirt	50	purpurbraun sehr i.	60	purpurbraun ungemein i.					Es wurde sogenanntes „Rosa-Brillantpapier" verwendet
10. Haltbar gesilbertes, käufliches Chlorsilberalbumin-Papier	70	purpurbraun sehr i.	80	purpurbraun sehr i.					
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte					600	grünlichgrau sehr i.			
12. Ameisensaures Silber $H—COOAg$									Die sensibilisirten Papiere bräunen sich schon im absolut finsteren Raume

13. Essigsaures Silber $CH_3—COOAg$ (1 : 97)	6	gelblichgrau wenig i.	20	röthlichgrau ziemlich i.	4	gelblichgrau nicht i.	15	röthlichgrau wenig i.	
14. Propionsaures Silber $CH_3—CH_2—COOAg$ (1 : 119)	6	rothbraun wenig i.	10	gelbbraun wenig i.	7	rothbraun wenig i.	15	gelbbraun wenig i.	
15. Normalbuttersaures Silber $CH_3(CH_2)_2COOAg$ (1 : 200)	8	röthlichgelb mässig i.	22	rothbraun mässig i.	10	röthlichgrau mässig i.	20	graubraun mässig i.	Färbung etwas intensiver als bei dem isobuttersauren Silber
16. Isobuttersaures Silber $(CH_3)_2—CH—COOAg$ (1 : 108)	7	gelblichroth nicht i.	18	bräunlich wenig i.	6	röthlich-braun wenig i.	18	rothbraun wenig i.	Färbung etwas weniger intensiv als bei dem Salze der normalen Säure
17. Valeriansaures Silber $(CH_3)_2CHCH_2—COOAg$ (1 : 540)	8	violettbraun mässig i.	14	röthlichgrau ziemlich i.	14	röthlichgrau mässig i.	30	graubraun ziemlich i.	
18. Capronsaures Silber $(CH_3)_2CH(CH_2)_2COOAg$ (sehr schwer löslich)	9	grau mässig i.	15	grau mässig i.	14	röthlich-braun ziemlich i.	24	grau ziemlich i.	
19. Heptylsaures Silber $CH_3(CH_2)_5COOAg$ (schwer löslich)	10	braunviolett ziemlich i.	14	grauviolett ziemlich i.	14	braunviolett ziemlich i.	16	graubraun i.	
20. Octylsaures Silber $CH_3(CH_2)_6COOAg$ (kaum löslich)	12	grau wenig i.	5	grau nicht i.	17	röthlich-braun ziemlich i.	6	graubraun wenig i.	
21. Nonylsaures Silber $CH_3(CH_2)_7COOAg$ (unlöslich in kaltem Wasser)	25	anfangs roth, dann grau ziemlich i.	30	grau ziemlich i.	20	anfangs roth, dann grau ziemlich i.	25	braun wenig i.	

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung.		B. Mit Ammon.-Räucherung.		
	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	
22. Caprinsaures Silber $CH_3(CH_2)_8COOAg$ (unlöslich)	5	braunviolett wenig i.	6	röthlichgrau wenig i.	14	röthlich-braun ziemlich i.	18	röthlichgrau ziemlich i.	Die Papiere blieben (im Dunkeln aufbewahrt) selbst nach mehreren Wochen weiss
23. Palmitinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{14}COOAg$ (unlöslich)	5	gelblich nicht i.	6	gelblichgrau nicht i.	3	gelblich nicht i.	8	gelblichgrau nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
24. Stearinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{16}COOAg$ (unlöslich)	14	grau nicht i.	22	grau nicht i.					Bei tagelanger Belichtung wird es zimmtbraun. Lösung des Salzes $^1/_4$ normal
25. Cerotinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{25}COOAg$ (unlöslich)	1	gelblichgrau wenig i.	5	gelblich nicht i.	2	gelblich nicht i.	5	gelblich nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
26. Oelsaures Silber $C_{18}H_{33}COOAg$	10	röthlichgrau wenig i.	11	grünlichgrau wenig i.	9	röthlichgrau wenig i.	6	grau wenig i.	Die Salzlösung wurde $^1/_4$ normal angewandt
27. Glycolsaures Silber $CH_2OHCOOAg$ (schwer löslich)	6	röthlichgelb wenig i.	11	bräunlich wenig i.	4	gelblichgrau nicht i.	7	bräunlich nicht i.	

28. Milchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$ (1 : 20)	8	gelbroth ziemlich i.	16	gelbroth ziemlich i.	17	rostgelb ziemlich i.	18	grau ziemlich i.	Von der Eigenschaft der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol wurde bei der Herstellung der Papiere Gebrauch gemacht
29. Paramilchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$	7	gelbroth ziemlich i.	17	gelbroth ziemlich i.	17	rostgelb bis braun ziemlich i.	17	graubraun ziemlich i.	Die mit Salzüberschuss hergest. Papiere etwas intensiver gefärbt als die mit Silberüberschuss
30. Oxalsaures Silber $COOAg—COOAg$ (unlöslich)	2	röthlich nicht i.	80	rothbraun sehr i.	20	dunkelbraun i.	70	dunkelbraun sehr i.	
31. Malonsaures Silber $CH_2(COOAg)_2$ (schwer löslich)	4	röthlichgrau wenig i.	8	grau ziemlich i.	5	röthlichgelb wenig i.	13	röthlich-braun ziemlich i.	
32. Aepfelsaures Silber $C_2H_3OH(COOAg)_2$ (löslich in heissem Wasser)	2	rothbraun wenig i.	18	graubraun i.	7	rothbraun i.	13	rothbraun sehr i.	
33. Weinsaures Silber $(CHOH)_2(COOAg)_2$	7	rothbraun i.	17	rothbraun i.	9	röthlich-braun ziemlich i.	24	rothbraun sehr i.	
34. Citronensaures Silber $C_3H_5O_7Ag_3$ (in kochendem Wasser löslich)	15	graubraun mässig i.	18	rothbraun i.	6	braun mässig i.	12	graubraun i.	
35. Hippursaures Silber $CH_2 \begin{matrix} / NHC_7H_5O \\ \backslash COOAg \end{matrix}$	12	rostbraun ziemlich i.	24	graubraun ziemlich i.	16	rostbraun ziemlich i.	50	graubraun ziemlich i.	

Wenn wir die vorstehende Tabelle überblicken, fällt uns vor allem ins Auge, dass Chlorsilber auf Papier sich wesentlich weniger rasch färbt, als Brom- und Jodsilber, hingegen zeigen diese beiden letzteren keine Intensität der Färbung, so dass sie trotz ihrer hohen Empfindlichkeit keine Anwendung in den Copirverfahren der photographischen Praxis finden können, weil sie nach dem Fixiren dünne, vollständig kraftlose Copien geben würden. Silberalbuminat ist, obwohl für sich allein wenig empfindlich, insbesondere in Verbindung mit Chlorsilber für obige Zwecke vorzüglich geeignet, weil es kräftige Copien von sehr hübschem Farbenton gibt, die im Lichte in kurzer Zeit die nöthige Intensität erlangen.

Das von dem Silbernitrat-Ueberschuss durch Auswaschen in Wasser befreite Chlorsilber-Papier färbt sich fast eben so rasch, als das noch mit Silberüberschuss versehene, oder dasjenige, welches nach dem Waschen durch Schwimmenlassen auf einer fünfprocentigen Natriumsulfit- oder Kaliumnitritlösung präparirt wurde, nimmt aber eine weniger intensive Färbung an. In der photographischen Praxis eignet sich deshalb zur Anfertigung positiver Copien ganz besonders Chlorsilberalbumin-Papier mit Silbernitrat-Ueberschuss, oder dasselbe Papier nach dem Sensibilisiren (Silbern) gewaschen und dann zur Erzielung grösserer Intensität entweder mit Natriumsulfit oder Kaliumnitrat behandelt, oder auch mit Ammoniak geräuchert. Silbernitrat auf Papier zeigt eine sehr geringe Empfindlichkeit und Intensität, eine käufliche Bromsilbergelatine-Trockenplatte sehr hohe Empfindlichkeit, fast die gleiche wie Bromsilber- mit Silberüberschuss, bei ebenfalls sehr geringer Intensität, welche sich durch Anwendung der oben bei Besprechung des Chlorsilbers angegebenen Präparate ziemlich bedeutend steigert. Auch die Intensität der Färbung des Jodsilbers wird durch die genannten Körper gesteigert, aber nicht derart, dass eine practische Verwendbarkeit daraus resultiren dürfte.

Zu den Gliedern der Fettsäure-Reihe übergehend, fällt bei den ersteren derselben, bis zur Caprinsäure, exclusive dem ameisensauren Silber, welches sich bekanntlich auch ohne Lichteinwirkung schwärzt, das stetige Wachsthum der Lichtempfindlichkeit gleichmässig mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Glieder ins Auge, und zwar gilt dies nicht nur für die mit Silbernitrat-Ueberschuss, sondern auch für die mit Ueberschuss des betreffenden Alkalisalzes präparirten Salze. Bei den folgenden höheren Gliedern der Fettsäure-Reihe gelingt es nicht, eine Beziehung zwischen der Lichtempfindlichkeit und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, wobei wohl einen Theil der Schuld die viel schwierigere, ohne Anwendung verschiedener Kunst-

griffe (Zusatz von Alkohol zum Silberbade, Erwärmen der Salzbäder etc.) ganz unmögliche Präparation der Versuchspapiere tragen mag.

Nicht ohne Interesse dürfte die Thatsache sein, dass das isobuttersaure Silber an Lichtempfindlichkeit constant hinter dem normalen Salze zurückbleibt, was uns beweist, dass Isomerie einen Einfluss auf durch Licht bewirkte chemische Vorgänge hat.

Im Gegensatze zu dem Gesagten zeigt sich das Silbersalz der Paramilchsäure (optisch-active Aethyliden-Milchsäure), was Lichtempfindlichkeit und Färbung im Lichte betrifft, dem Silbersalze der Gährungs-Milchsäure (gewöhnliche inactive Aethyliden-Milchsäure) ungemein ähnlich, was wohl dadurch ausreichend erklärt ist, dass wir es hier ja mit keiner chemischen, sondern nur mit einer physikalischen Isomerie zu thun haben. Sehr intensiv gefärbt und auch sehr lichtempfindlich ist das oxalsaure Silber mit Salzüberschuss, desgleichen auch dasselbe mit Silberüberschuss und Ammoniak-Räucherung, wogegen es ohne diese Räucherung fast gar keine Empfindlichkeit zeigt; jedenfalls dürfte dieses Salz für den photographischen Copirprocess anwendbar sein.

Die Silbersalze der Malon-, Aepfel-, Wein-, Hippur- und Citronensäure sind weniger lichtempfindlich als das oxalsaure Silber; hinsichtlich des letzteren, des citronensauren Silbers, ist bemerkenswerth, dass es, wenngleich es für sich geringe Lichtempfindlichkeit besitzt, dennoch im Vereine mit Chlorsilber im photographischen Copirprocesse benützt wird, weil es grössere Farbenempfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen besitzt, als Chlorsilber allein, und obendrein kräftige Copien von hübscher Färbung gibt[9]).

Die Lichtempfindlichkeit beträgt bei den mit Ammoniak geräucherten Präparaten nicht selten das Doppelte der ohne Ammoniak-Räucherung exponirten; der Grund dieser höheren Empfindlichkeit dürfte, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Neutralisation der durch die Lichtwirkung frei werdenden Säure zu suchen sein, zumal freie Säure die Lichtwirkung oft verringert. Eine bedeutendere Steigerung der Lichtempfindlichkeit durch Ammoniak-Räucherung wurde bei der Oxalsäure und ihren verwandten Säuren, der Malon-, Aepfel-, Wein- und Citronensäure, sowie bei der Hippursäure beobachtet.

Die Färbung der Halogenverbindungen des Silbers ist im Allgemeinen eine mehr minder graue, während die Färbung der organischen Silbersalze meist mehr ins röthliche bis bräunliche, mitunter braunviolette geht, welche Färbung nach dem Fixiren in eine gelbbraune übergeht.

Bemerkenswerth ist schliesslich, dass die Haloidverbindungen des Silbers stets lichtempfindlicher sind, wenn sie mit Silberüberschuss dar-

9) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 3, S. 312.

gestellt sind, während bei den organischen Silbersalzen zuweilen, wenn auch nicht häufig, das Umgekehrte der Fall ist, das heisst die mit Salzüberschuss hergestellten Präparate die empfindlicheren waren.

Im Allgemeinen sind die untersuchten organischen Silbersalze lichtempfindlicher als Silbernitrat-Papier; eine Ausnahme hiervon macht das oxal-, malon- und äpfelsaure Silber, welches, mit überschüssigem Silbernitrat präparirt, weniger empfindlich als Silbernitrat-Papier ist; dagegen äussert sich die Ueberlegenheit organischer Silbersalze nach der Ammoniak-Räucherung oder bei Gegenwart der betreffenden organischen Alkalisalze.

Als das empfindlichste und sich am intensivsten färbende der untersuchten organischen Silbersalze muss das oxalsaure Silber mit Ammoniak-Räucherung bezeichnet werden, eine Beobachtung, die mit der schon von Anderen gemachten Erfahrung übereinstimmt, dass Oxalsäure selbst, sowie auch viele ihrer Salze, sich durch besondere Lichtempfindlichkeit auszeichnen."

SECHSTES CAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF VERSCHIEDENE IM COPIRPROCESS VERWENDETE SILBERVERBINDUNGEN.

Die Silberverbindungen verhalten sich sehr verschieden gegen das Sonnenspectrum, wie bereits im I. Band S. 49 und im III. Band S. 120 beschrieben wurde.

Beim Copirprocess auf Chlorsilber, sowie Silberalbuminat wirken insbesondere die blauen und violetten Strahlen (sowie Ultraviolett) und zwar auf Chlorsilber-Papier vorzüglich die blauvioletten, auf gesilbertes Albumin-Papier die hellblauen.

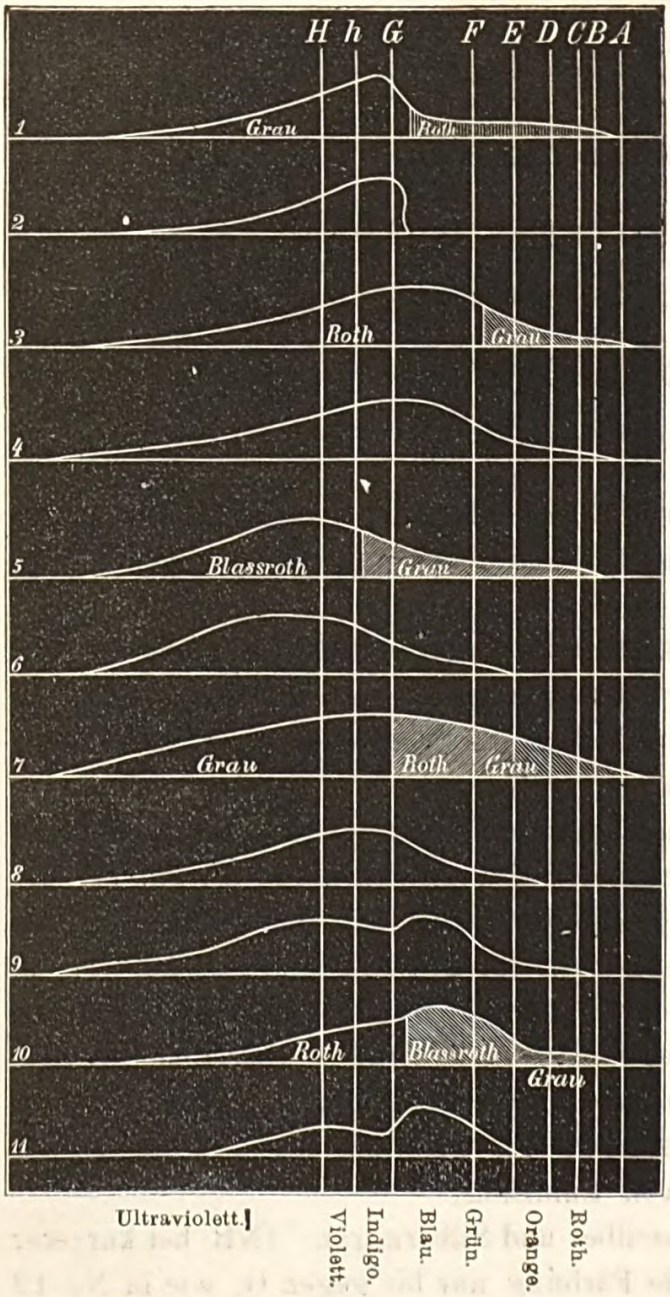
Die umstehende Tafel (nach Abney[1]) gibt ein übersichtliches Bild dieses Verhaltens der verschiedenen Silberverbindungen, sowohl bei der blossen Lichtwirkung ohne Hervorrufung („directe Copien"), als unter Anwendung von entsprechenden Entwicklern (s. Fig. 1).

1. Ist die directe Copie auf Jodsilber und Silbernitrat. (NB. die Färbung erstreckt sich nur bei langer Lichtwirkung über Blau hinaus).
2. Dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. Eisenvitriol).
3. Directe Copie auf Bromsilber und Silbernitrat.
4. Bromsilber (in Form von Emulsion).
5. Directe Copie auf Chlorsilber und Silbernitrat. (NB. bei kürzerer Lichtwirkung erstreckt sich die Färbung nur bis gegen G, wie in No. 12 gezeichnet ist).
6. Chlorsilber mit Entwicklung (in Form von Emulsion).
7. Jodbromsilber, directe Copie.
8. Dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. mit Eisenvitriol, im nassen Collodionprocess).

1) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 5 und S. 226.

9. Jodbromsilber, mit grösseren Mengen Bromsilber; hervorgerufen.
10. Jodchlorsilber, directe Copie.
11. Jodchlorsilber, mit Hervorrufung.

Bei kurzer Lichtwirkung erkennt man leicht, dass für Chlorsilber und Silbernitrat (auf Papier) hauptsächlich das violette und ultraviolette



AgI + $AgNO_3$ Directe Copie.

No Entwickelt.

AgBr + $AgNo_3$ Directe Copie.

AgBr Entwickelt (lange Exposition).

AgCl + $AgNO_3$ Directe Copie.

AgCl Entwickelt.

AgI + AgBr + AgNO Directe Copie.

3AgI + AgBr Entwickelt.

AgI + AgBr Entwickelt.

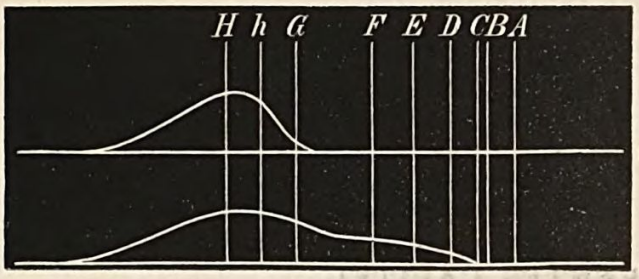
3AgI + AgCl + $AgNO_3$ Directe Copie.

AgI + AgCl Entwickelt.

Fig. 1.

Licht wirksam sind, welches letztere im Winter oder bei trübem Wetter geringe Intensität besitzt. Ist ausserdem noch citronensaures Silber zugegen, so wirkt auch das sichtbare Spectrum, besonders die blauen und grünen Strahlen, noch kräftig ein, obschon das Maximum der Wirkung den violetten Strahlen zukommt (Abney); dies geht aus den Curven (Fig. 2) 12 und 13 hervor.

12. Chlorsilber und Silbernitrat; directe Copie.
13. Chlorsilber und Silbercitrat (citronensaures Silber); directe Copie.



Chlorsilber-Papier.

Chlorsilber und Citronensaures Silber.

Fig. 2.

Die Folge dieses Verhaltens des „Chlorcitrat-Papieres“ (s. S. 36) ist nach Abney die, dass dieses im Winter rascher copirt als gesalzenes Albumin-Papier.

SIEBENTES CAPITEL.

ÜBER DIE ZU DEN PHOTOGRAPHISCHEN COPIRPROCESSEN VERWENDETEN PAPIERSORTEN.

I. Rohpapiere.

Das Papier, welches zur Herstellung positiver photographischer Bilder dient, soll sorgfältig bereitet sein, eine recht glatte Oberfläche und grosse Reinheit besitzen.

Die Qualitäten oder Feinheitsgrade des Papieres sind in Fabrikation und Handel genau bestimmt und in der Textur (Durchsicht) weichen verschiedene Qualitäten der verschiedenen Fabriken von einander ab, was aber nur der Kenner zu beurtheilen im stande ist. Die Benennung der Qualitäten ist fast in jeder Fabrik eine verschiedene.

Nicht jedes im Handel vorkommende Papier kann zum photographischen Copiren verwendet werden.

Auf manchem Papier entstehen beim Behandeln mit Silberlösungen schwarze Punkte oder moosartige Flecken; man kann diese Unreinigkeiten deutlich sichtbar machen, wenn man das Papier zunächst auf Silberlösung schwimmen lässt und dann in Fixirnatron legt. Dann werden mitunter Reductionen sichtbar, welche entweder auf Eisentheilchen oder auch von kleinen Bronzepartikeln (die sich von den Maschinen abnutzen) zurückzuführen sind [1]).

Die Metallpartikelchen und die dadurch verursachten „Metallflecken" auf gesilberten Papieren kommen jetzt wohl selten auf photographischen Papieren vor, da man deren Entstehung bei der Fabrikation zu vermeiden weiss.

Zufolge des Fabrikationsganges des Papieres sind seine beiden Seiten nicht völlig gleichartig, indem die Papiermasse auf Drahtnetze

1) Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 307.

gebracht wird; dadurch zeigt die eine Seite den Abdruck des Netzes (Siebes), die andere aber erscheint gekörnt. Es ist nicht gleichgiltig, ob man die eine oder andere Seite zur Auftragung der photographischen Schichte benutzt, indem immer die „gekörnte“ Fläche die ebenere ist, diese ist zur Präparation zu wählen.

Bei geglätteten (satinirten) Papieren ist die Unterscheidung manchmal schwieriger; man braucht jedoch nur eine Ecke desselben anzufeuchten und wird dann bald beim Aufschwellen die Gitterfurchen bemerken. (Barreswil und Davanne).

Bei einem rauhen, groben Papier verbirgt selbst ein Ueberzug von Eiweiss die grobe Schicht nicht hinlänglich, sondern diese Rauhigkeit wird sich bei den nachfolgenden Operationen durch das Eiweiss bemerklich machen. Nicht nur die Rauhigkeit und Glätte der Oberfläche berühren die Natur der photographischen Copie, sondern auch der Rohstoff, aus dem das Papier zusammengesetzt ist, die Leimung, Bleichung, Dicke oder Dünne des Bogens und die Anordnung der Faser üben einen Einfluss darauf.

Davanne und Girard[2]) haben in ihrer Untersuchung über positive Bilder auf Papier nachgewiesen, dass es nothwendig ist, das Papier mit gewissen Substanzen zu leimen, damit das Bild beim Herausnehmen aus dem Copirrahmen einen lebhaften Ton zeige.

Aus ihren Versuchen geht Folgendes hervor:

1. Papiere ohne Leimung oder mit ungenügender Leimung geben graue und stumpfe Bilder.

2. Reichliches Vorhandensein der Leimung übt den wesentlichsten Einfluss auf den Ton der Bilder.

3. Der Ton ist um so viel intensiver, je reichlicher die Leimung ist, sobald man nur nicht über gewisse erfahrungsmässige Grenzen hinausgeht.

4. Die Gelatine gibt einen Ton nach dem Purpurrothen, die Stärke nach dem Orangerothen und das Albumin nach dem Pupur hin.

Hardwich[3]) macht folgende Mittheilung über das zum Positivprocess geeignete Papier:

Zur Papierdarstellung sollen leinene Lumpen besser sein als Baumwolllumpen und neues Leinen besser als altes. Einige Papiersorten sind so rauh, dass man ihre Structur beim Einlegen der Copie sofort wahrnimmt; keine Menge von Albumin wird diese Fehler verdecken. Die Feinheit des photographischen Papiers kann erst geschätzt

2) Davanne und Girard, Etude general des epreuves photogr. positives (Bulletin de la Société franç. Photogr. 1858. S. 71, 117). Barresewil und Davanne, Handb. d. practischen Phot. und Chemie. 1863. S. 343.

3) Hardwich, Manual d. Phot. Chemie. 1863. S. 185.

werden, wenn es durch alle Fixir- und Wasch-Verfahren gegangen ist, weil es leicht ist, ihm durch heisses Satiniren einen trügerischen Glanz zu geben.

Nehmen wir an, das Papier sei gut gemacht, so wird doch noch viel von der Vollkommenheit des Leimungsverfahrens abhängen. Die Fehler, welche mit schwach geleimtem Papier vorkommen, sind folgender Art. Erstens, Theile des fertigen Bildes sind schwach in der Farbe und haben ein fleckiges Aussehen, welches durch ungleichmässige Aufsaugung der Flüssigkeit entsteht; einige Theile davon sind vom Silbernitrat durchdringbar, andere sind mehr poröse, die Oberfläche ist nicht gleichmässig empfindlich und dunkelt in unregelmässiger Weise. Zweitens, wenn die Leimung sehr schwach ist, so sinken die Chemikalien zu tief in das Papier und die Bilder sind, was man mehlig nennt, und flau. Albumin gibt, selbst wenn man es ohne Wasser anwendet, sehr wenig Glanz auf einem derartigen Papier, und keine Kraft kann auf dessen Oberfläche erhalten werden; die Bogen sind oft sehr weich, so dass sie in den vielen Waschungen, denen die Photographien unterworfen werden müssen, leicht zerreissen; wenn Albumin damit gebraucht wird, so ist ein starkes Bestreben zum Blasenwerfen im Fixirbad oder Waschwasser vorhanden, indem die alkalischen Lösungen, welche zum Tonen benutzt werden, die Festigkeit der Leimung schwächen. Drittens kann Papier zu stark geleimt sein; in diesem Fall ist der Glanz, welchen das Albumin darauf annimmt, beträchtlich, aber die Copien lassen sich in den Goldlösungen nicht leicht tonen und nur schwer fixiren.

Es gibt verschiedene Methoden, das Papier zu leimen: erstens mit einer Mischung von Stärke und Harz, welches zum Theil mittels eines Alkali in Seife verwandelt wurde, und zweitens mit Gelatine, welche durch Alaun hart gemacht ist. Papiere, welche mit Stärke und in Seife verwandeltem Harz geleimt sind, haben nothwendigerweise eine alkalische Reaction, während die mit Gelatine geleimten Papiere durch den Alaun sauer gemacht sind. In jedem Falle wird das Papier durch Aufbewahren mehr oder weniger verbessert, indem die Leimung allmälig härter wird und folglich die Bogen weniger leicht beim Auswaschen reissen. Es bestehen verschiedene Ansichten darüber, welche Art der Leimung vorzuziehen sei, aber die allgemeine Meinung ist, dass die Stärke mehr mechanische Vortheile darbiete, wenn Albumin in dem Salzbade angewendet wird, während die Gelatine-Leimung eine bessere oberflächliche Lage von Chlorsilber gebe, wenn man Salzpapier ohne Albumin bereite.

Die photographischen Eigenschaften des Papiers richten sich viel nach der angewendeten Leimung, selbst wenn nachher noch Albumin gebraucht wird, denn das Bild ensteht wahrscheinlich zum Theil im Albumin, zum Theil in der Leimung. Englische Papiere (1863!) haben das Bestreben, rothe Töne zu geben, welche im fertigen Bilde braun oder chocoladefarben werden. Dies rührt zum Theil von der Anwendung der Gelatine her, die, wie vorher erwähnt, mit salpetersaurem Silber eine Zusammensetzung bildet, welche sich in der Sonne rubinroth färbt, zum Theil aber auch von dem Alaun, welcher angewendet wird, die Gelatine hart zu machen; der Alaun ist nämlich ein saures Salz und Säure hat das Bestreben, dem Bilde einen fuchsrothen Ton zu ertheilen. Die mit Stärke und Harz geleimten Papiere geben Töne, welche nach dem Fixiren sepiabraun sind, und purpurschwarz, wenn sie mit Goldlösung behandelt wurden; der Grund hiervon ist, dass die Stärke und das Harz nicht, wie die Gelatine, eine sehr merkbare Wirkung auf das Rothwerden des Bildes hervorbringen, und theilweise, weil die Leimung eine alkalische Reaction besitzt und Alkalien das Rothwerden verhüten.

Es wären noch viele weitere Bemerkungen über die Farbe der Bilder zu machen, welche man mit den verschiedenen photographischen Papieren des Handels erhält,

aber die obige Haupt-Eintheilung in Papier mit Gelatine-Leimung und in solches mit Stärke-Leimung wird genügen. Gleichzeitig aber sollte man beachten, dass der Fabrikant es durch Zusatz von kleinen Mengen organischer Stoffe in der Hand hat, den Ton zu modificiren, welchen das Papier gibt, selbst wenn es albumirt angewendet wird. Daher kann wohl der allgemeine Charakter eines Papiers der eines Papiers mit Stärke-Leimung sein und dennoch das Bild eine ziegelrothe Farbe annehmen, statt eines violetten Tones, in Folge eines Zusatzes zur Leimung.

Nach dem oben Gesagten erklärt es sich, dass manche im Handel vorkommende Papiere oft die Erwartungen des Photographen täuschen und dass man meistens das Mittel anpreist, die Papiere bei der Präparation mit Salzen auch zugleich nochmals mit Stärke oder Albumin zu überziehen.

Rives- und Steinbach-Papier.

Gegenwärtig liefern hauptsächlich zwei Papierfabriken die ungeheueren Massen von photographischem Papier, welche zu Photographien verarbeitet werden. Nämlich: die Fabrik von Blanchet frères & Kleber[4]) in Rives (Departement de L'Isère) in Frankreich, welches Papier meistens kurzweg als Rives-Papier bekannt ist; ferner die Papierfabrik von Steinbach in Malmedy in Deutschland (preussische Rheinprovinz), deren Papier bei uns meistens „Steinbach-Papier" oder im Auslande häufig „Papier de Saxe" genannt wird.

Beide Papiersorten sind sehr geeignet, und es zieht der Eine diese, der Andere jene Sorte vor. Das Rives-Papier wird (nach Monckhoven[5]) besonders in Frankreich sehr angewendet; es ist sehr gut geleimt, gibt in Form von Albumin-Papier brillante Copien, deren Farbenton den analog bereiteten Albumin-Bildern auf Glas gleichkommen soll[6]). Es besitzt eine sehr feine Oberfläche und enthält $2\,^1/_2$ Proc. Aschenbestandtheile[7]).

Das Steinbach-Papier soll sich namentlich für grosse Bilder wegen seiner Festigkeit und Reinheit eignen. Es enthält nur 0,6 Proc. Aschenbestandtheile[8]).

Wie bereits erwähnt wurde, sind beide Fabrikate von ausgezeichneter Güte.

Diese „Roh-Papiere" werden in verschiedenen Grössen und Schweren gefertigt. Die gewöhnliche einfache Bogengrösse ist 45×58 cm; das

4) Depot der Papiere in Paris (Boulevard des Capucines, No. 35). — Ueber die Papierfabrik in Rives s. Wilson (Phot. Mitth. Bd. 19, S. 129).

5) Monckhoven, Traité general de Photogr. 1880. S. 237.

6) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 10.

7) Schnauss, Phot. Archiv. 1874. S. 210.

8) Schnauss, Phot. Archiv. 1874. S. 210.

Ries[9]) davon wiegt 8, 9, 10 oder 12 kg. Die grösseren Formate des Papieres müssen dicker und widerstandsfähiger und somit schwerer sein. Die grösseren Sorten sind: 58 × 92 cm von 20 kg; 70 × 105 cm von 27 kg; 62 × 90 cm von 30 kg; 80 × 104 cm von 50 kg und 90 × 116 cm von 39 kg. Die im photographischen Copirprocess gebräuchlichsten Sorten sind die von 8 und 10 kg Gewicht.

II. Pergamentisirtes oder unlöslich gemachtes Papier für photographische Copien.

Silbercopien auf mattem Papier können durch Eintauchen in Schwefelsäure pergamentisirt werden. Die Nuancen des Bildes bleiben völlig unversehrt, während eine kräftige, aber dessenungeachtet gleichmässige Contraction des Papieres, die Schärfe des Bildes bedeutend erhöht. Dabei bekommt das Papier eine bedeutende Dauerhaftigkeit. Die Oberfläche nimmt einen mässigen Glanz an, der aber nicht so stark ist, wie der von Albuminpapier (Crookes[10]).

Das Pergamentisiren geschieht durch Eintauchen in ein Gemisch von 4 Vol. rauchender Schwefelsäure (d = 1,854) und 2 Vol. Wasser durch 30 bis 120 Secunden; dann wird in viel Wasser gewaschen, zum Schluss in schwach ammoniakalischem Wasser (a. a. O.) und satinirt.

In neuerer Zeit tauchte Ayton[11]) zu demselben Zwecke die fertig copirten und vergoldeten Bilder in Schwefelsäure, wodurch sie pergamentisirt werden. Sie lassen sich dann von der Rückseite coloriren.

Kautschuk-Papier.

Sutton schlug vor, das Papier mit einer Lösung von 1 Theil Kautschuk in Benzin zu tränken, damit dasselbe wasserdicht werde und dann mit Albumin zu überziehen, damit dieses an der Oberfläche bleibe[12]).

III. Email-Papier.

Starkes Email-Papier, welches mit gesalzenem Albumin überzogen ist und ähnliche Eigenschaften wie „Albumin-Papier“ besitzt,

---

9) Die Eintheilung des Papieres für den Gross- und Kleinhandel geschah früher in Europa allgemein in 1 Ballen = 10 Ries, das Ries zu 20 Buch und das Buch zu 24 Bogen. Seit 1877 zählt man in Deutschland und Oesterreich das Neuries Druck- und Schreibpapier zu 1000, das Buch zu 100, das Heft zu 10 Bogen.

10) Crookes, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 74. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 144, S. 357. Phot. Mitth. 1863. Bd. 6, S. 124. Pergamentisirt man das Papier vor den photographischen Operationen, so sind die Manipulationen schwieriger; das Papier rollt sich.

11) Phot. Wochenbl. 1882. S. 54; aus Brit. Journ. Phot. 1882. S. 54. (Auch Bullet. Belge Assoc. Phot. 1882. S. 167.)

12) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 89.

kam um das Jahr 1863 in den Handel[13]); es ist so stark, dass es nicht auf Carton aufgespannt zu werden braucht.

Email-Papier ist nach Grüne[14]) das zum potographischen Copiren zugerichtete sog. Glacé-Papier der Steindrucker. Der Ueberzug ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und deshalb muss das Papier dagegen widerstandsfähig gemacht werden. Dies geschieht durch Schwimmenlassen auf Eiweiss (1 Theil Albumin, 1 Theil Wasser); man trocknet und coagulirt über heissem Wasserdampf[15]), was einige Minuten dauert. Zuletzt werden die Papiere wie gewöhnliches Albumin-Papier behandelt etc.

Solches Email-Papier wird gegenwärtig fast nicht verwendet und seine Präparation sowie die Waschoperationen sind langwieriger als mit gewöhnlichem Albumin-Papier.

---

13) Phot. Archiv. 1863. S. 14.

14) Phot. Mitth. Bd. 7, S. 126.

15) Ein flaches Gefäss wird mit Wasser gefüllt, darüber Leinwand und Flanell gespannt, die Papiere darauf gelegt, erhitzt und das ganze mit Flanell zugedeckt.

ACHTES CAPITEL.

EINFACHES SALZPAPIER.

Man tränkt Papier mit der Lösung einer Chlorverbindung, und hierauf mit Silbernitrat, worauf man es trocknet.

Man kann verschiedene Chlorverbindungen benutzen, z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum und andere [1]). Der Unterschied in der Färbung der gesilberten Papiere (s. S. 26) ist jedoch nach der Fertigstellung der Bilder unmerklich, weshalb man sich meistens nur des Chlornatriums (Kochsalz) bedient, das man jederzeit rein zur Hand hat.

Man löst 3 Theile Kochsalz in 100 Theilen Wasser auf, legt das Papier sorgfältig (unter Vermeidung von Luftblasen) auf das Salzbad, durch 3—5 Minuten, und hängt es auf Holzklammern zum Trocknen auf.

Als Silberbad kann eine Lösung von 10 Theilen Silbernitrat in 100 Theilen Wasser benutzt werden.

Die Operationen bei der Herstellung von Copien sind dieselben, wie bei Stärkepapier (s. S. 62).

Salzpapier wird gegenwärtig fast gar nicht zum Copiren benutzt, sondern man zieht Stärke-Papier (Arrow-root) oder schwach leimhaltiges vor, da bei letzteren das Bild nicht so in die Papierfaser einsinkt.

Salz-Papier (Chlorsilber-Papier) findet aber zu photometrischen Zwecken, als lichtempfindliches Normal-Papier Anwendung (s. Bd. I, S. 176 und Bd. IV, S. 40.

---

1) Auch Chlornatrium wurde versucht, aber erkannt, dass es keine besonderen Vortheile bietet (Snelling, Dictionary of Phot. 1854. S. 44). — In den fünfziger Jahren wurde häufig Seesalz benutzt (Desprats, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1856. S. 36). — Eine Salzung mit Chlorgold und Salmiak sollte das Goldbad überflüssig machen (?). (Phot. Archiv. 1864. S. 288).

Einfluss der Menge des Chlorides im Salzpapier auf seine Eigenschaften.

Die Menge des Chlorides in dem photographischen Papiere übt einen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des gesilberten Papieres und auf die Kraft und Intensität der Copie. Je stärker das Papier gesalzen ist, desto mehr Chlorsilber schlägt sich während des Sensibilisirens auf der Silbernitratlösung im Papiere nieder. Die Lichtempfindlichkeit steigt bis zu einem gewissen Grade, je mehr Chlorsalz sie enthalten.

Papiere, welche reich an Chloriden sind, schwärzen sich sehr rasch und erhalten eine bronceartige Schwärze. Ein mit starken Lösungen von Chlorid und Silbernitrat präparirtes Papier gibt ein kräftiges Bild mit grossen Contrasten zwischen Licht und Schatten. Schwach gesalzene und gesilberte Papiere sind weniger lichtempfindlich, schwärzen sich weniger kräftig und eignen sich deshalb für sehr contrastreiche kräftige Negative, welche auf stark gesalzenem Papiere harte Copien geben würden (Hardwich).

Eine übermässige Menge des Chlorides im Papier würde bewirken, dass das im Silberbade entstehende Chlorsilber nicht am Papier festgehalten wird und das Silberbad trübt, auch werden die Copien matt.

Zur Herstellung des Salzbades für Salzpapier genügt ein Gehalt von 2 bis 4 Proc. Kochsalz oder Chlorammonium. Eine stärkere 10 proc. Lösung gewährt durchaus keinen Vortheil, sondern wird vielmehr dadurch nachtheilig, dass sie das Silberbad ohne allen Nutzen schnell erschöpfen (Barreswil und Davanne[2]).

Als Mittel, das freiwillige Braunwerden der gesilberten photographischen Papiere zu verhindern, empfahl Seely (Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 74) vor dem Silbern die Papiere mit Salzsäure zu räuchern.

---

2) Barreswil und Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 309.

NEUNTES CAPITEL.

SILBERDRUCKE AUF ARROW-ROOT-PAPIER UND LEIMHALTIGEM PAPIER.

Wird Papier mit stärke- oder leimhaltigen Chlorsalz-Lösungen überzogen, so dringt die Flüssigkeit weniger tief in die Papiermasse, als bei Anwendung wässeriger Chlorsalz-Lösungen. Dadurch bleibt das erzeugte photographische Bild mehr auf der Oberfläche und wird viel feiner und zarter als auf Salz-Papier.

Ein Ueberzug des Papiers mit Stärke (Arrow-root, Tapioca etc.) oder etwas Gelatine macht die Oberfläche fester, aber das Papier erhält keinen oder einen sehr geringen Glanz (während Eiweiss bekanntlich hohen Glanz gibt).

Copir-Papier ohne Glanz eignet sich für manche Gegenstände, namentlich für Landschaften, mitunter besser als solches mit Glanz. Die Retouche lässt sich darauf leicht ausführen; allerdings ist die feine Schicht und hohe Glätte und Brillanz der Albumin-Papiere nicht vorhanden.

Diese Bilder sind geeignet für künstlerische Ausführungen mit Kreide oder Tuschfarbe, sowie Aquarellen. (Hierzu wird gegenwärtig auch die Platinotypie oft benutzt.)

Es sind von Papieren, welche Silberdrucke mit stumpfer Oberfläche geben, verschiedene Sorten unter dem Namen „Arrow-root-Papier“ im Handel, oder man nennt ähnlich präparirte Papiere „Algein-“, „Amorph-Papier“ etc.

Von den Stärkesorten eignet sich besonders Arrow-root (Stärke von der westindischen Pfeilwurzel Maranta arundinacea) für das positive Verfahren; dasselbe gibt mit kochendem Wasser einen geruch- und geschmacklosen Kleister und mit viel Wasser entsteht eine fast klare Flüssigkeit, während gewöhnlicher Kleister fast immer trübe aussieht.

Gelatine, Decoct von isländischem Moos etc., werden im Silbercopirprocess nicht so sehr verwendet als Stärkesorten (wie Arrow-root), obschon sich auch auf schwach gelatinirten Papieren gute Resultate erzielen lassen.

Zur Bereitung von Arrow-root-Papier können folgende bewährte Vorschriften dienen:

	Nach:		
	Monckhoven[1])	Vogel[2])	Kleffel[3])
Wasser	1 l	100 Th.	600 Th.
Chlornatrium . . .	20 g	2 Th.	—
Chlorammonium . .	—	—	6 Th.
Citronensaures Natron	20 g	—	—
Arrow-root	20 g	$3^1/_2$ Th.	20 Th.
Citronensäure . . .	—	—	0,3 Th.

Man fügt das mit etwas Wasser angerührte Stärkemehl in das siedende Wasser, streicht die Stärke-Mischung in der Längs- und Querrichtung auf das Papier; schliesslich gleicht man mittels eines Bauschens oder Pinsels (den man in kleinen Kreisen bewegt) die Striche und Ungleichmässigkeiten aus.

Man kann auch weniger Stärke oder Arrow-root nehmen und dann das Papier auf der salzhaltigen Lösung schwimmen lassen[4]).

Liesegang empfiehlt zur Herstellung von Stärke-Papier: 4 Theile Arrow-root oder Tapioca werden mit etwas Wasser zu Brei angerieben, 5 Theile Chlorbarium, 0,05 Theile Citronensäure und 10 Theile Wasser zugesetzt und dann langsam unter Umrühren 150 Theile kochendes Regenwasser (destillirtes Wasser) zugesetzt. Die Lösung soll durchsichtig werden; bleibt die Flüssigkeit trübe, so muss sie so lange gekocht werden, bis sie klar geworden ist. Nach dem Erkalten entfernt man behutsam das Häutchen von der Oberfläche und bestreicht mit einem sehr reinen Schwamm das auf ein glattes Brett gespannte Papier der Länge und Breite nach, dann gleicht man die Streifen mit einem zweiten Schwamm aus[5]).

Brebisson nahm 200 Theile Wasser, 6 Theile Seesalz und 8 Theile Tapioca-Stärke. Für sehr schwarze Bilder setzte er 2—3 Theile Weinsäure oder Bernsteinsäure zu[6]), was Liesegang nicht empfiehlt (s. S. 38).

---

1) Monckhoven, Traité de Photogr. 1880. S. 255.
2) Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 136.
3) Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 285.
4) Phot. Archiv. 1860. S. 164.
5) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 103.
6) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 214.

Setzt man der Salzlösung statt der Stärke eine kleine Menge Gelatine zu, so erhält man ähnliche Resultate.

Abney[7]) empfiehlt diesbezüglich für Drucke auf stumpfem Papier:

	1. Vorschrift.	2. Vorschrift.
Wasser	480 Theile	480 Theile
Chlorammonium . .	6—8 „	10 „
Gelatine	1 „	1 „
Citronensaurer Natron	10 „	— „
Chlornatrium . . .	2—3 „	— „

Die Gelatine wird zuerst in Wasser in der Wärme gelöst, die Salze zugesetzt, filtrirt und darauf das Papier 3 Min. schwimmen gelassen. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie von Arrow-root-Papier.

(Aehnliche Vorschriften von Hardwich[8]) wurden bereits auf S. 7 und S. 32 mitgetheilt.)

Das Silberbad für Arrow-root-Papier ist dasselbe oder etwas stärker (1 : 8 bis 1 : 10) wie für Albumin-Papier. Silberarme Silberbäder (z. B. 1 : 20) sind allerdings auch verwendbar, geben aber leicht graue kraftlose Copien.

Arrow-root-Papier ist in $^1/_2$ Minute genügend gesilbert. Nach zu langem Silbern (z. B. 3 Minuten) werden häufig die Copien grau und trübe[9]).

Wünscht man die Bilder kräftiger (brillanter) zu bekommen, so muss man das gesilberte und getrocknete Papier vor dem Copiren ungefähr 8 Minuten im Räucherkasten (s. u.) den Ammoniakdämpfen aussetzen (Liesegang).

Vor dem Vergolden darf man die Papiere nicht gar zu lang (3 Min.) waschen, weil die Oberfläche des Papiers nicht so hart wie bei Albumin-Papier ist.

Bilder auf Salz-Papier oder Arrow-root-Papier vergolden schneller als Eiweissbilder. Man benutzt deshalb schwächere Goldbäder als für Albumin-Papier, z. B. wird eines der unten angegebenen Goldbäder mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, oder man vergoldet diese Bilder in Goldbädern, in welchen zuvor die Albuminbilder getont und die Bäder theilweise erschöpft waren.

Das frische Goldbad gibt mit Arrow-root-Papier leicht schiefergraue Töne ohne Kraft; das schon gebrauchte wirkt langsamer und deshalb schöner. Lässt man die Abdrücke mit der Bildseite nach oben im Goldbade schwimmen, so wird der Ton dadurch kräftiger (Liesegang).

---

7) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204.

8) Hardwich, Manual d. photogr. Chemie. 1863. S. 385 und S. 386.

9) Prümm, Phot. Archiv. 1871. S. 116.

Fixirt wird mittels unterschwefligsaurem Natron (wie bei Albuminbildern), dann gewaschen und getrocknet.

Auffallend ist die Erscheinung, dass diese Papierbilder durch beschleunigtes Trocknen einen wärmeren Farbenton erhalten. Der Einfluss des raschen Trocknens der Papierbilder in der Nähe eines Feuers war schon Guillot-Saguer[10]) sowie De Brebison[11]) bekannt.

Man kann die fertigen Arrow-root-Bilder mit Glanzwachs einreiben oder sie firnissen und erzielt dann schöne Effecte an Glanz und Tiefe. Die Bilder[12]) werden mit einer warmen Gelatine-Lösung (7 Proc.) und mit einem weingeistigen Firniss überzogen[13]).

Hübsche, künstlerische Bilder auf stumpfem Papier erhält man nach Constant auf folgende Weise:

Gutes, starkes Arrow-root-Papier wird in einem neutralen Silberbade von 8 Proc. Stärke sensibilisirt, getrocknet und Ammoniakdämpfen durch 10 bis 15 Minuten ausgesetzt, dann tief copirt und in einem alten schwachen Goldbade getont (die Copien werden leicht übertont!). Die Fixirlösung kann verdünnt sein. Die fertigen Drucke werden mit einer lauen 7 bis 8 proc. Lösung von Gelatine überstrichen, dann lackirt, wobei man Luftblasen sorgfältig vermeidet.

Dieses Verfahren wurde namentlich statt des Albuminprocesses für harte Negative (Porträte wie Landschaften) empfohlen[14]); es gibt Resultate, welche dem Albumin-Papier ähnlich sind und soll nach der Ansicht mancher Photographen hübschere Effecte als dieses geben.

---

10) Compt. rend. 1847. Bd. 25, S. 633.

11) De Brebisson, Ueber Stärke-Papier (Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47).

12) Constant räuchert hierfür die gesilberten Arrow-root-Papiere mit Ammoniak und tont sie in einem alten alkalischem Goldbade.

13) Simpson, Phot. Mitth. Bd. 5, S. 307.

14) Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 307.

ZEHNTES CAPITEL.

HERSTELLUNG UND AUFBEWAHRUNG DES ALBUMIN-PAPIERES.

Unter dem Namen Albumin versteht man eine Gruppe von thierischen oder auch vegetabilischen Substanzen, wovon als Typus das Eiweiss aus Hühnereiern zu betrachten ist. Obschon das im Blute enthaltene Eiweiss identisch mit dem Hühnereiweiss zu sein scheint und dieses Blutalbumin auch Verwendung in der Technik findet, so ist doch die Reinigung desselben so schwierig, dass es nicht zur photographischen Verwendung geeignet erscheint. Zur Fabrication von Albumin-Papier wird flüssiges Eiweiss benutzt; Versuche, das getrocknete Hühnereiweiss, welches in sehr reinem Zustande hergestellt wird, für Albumin-Papier zu verwenden, haben bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Das Eiweiss in den Eiern ist in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen. Durch Schlagen des Weissen der Eier werden die Membranen zerrissen und das Eiweiss kann sich in Wasser auflösen. Wässeriges Eiweiss gerinnt beim Erhitzen auf ungefähr 65 Grad C. bis 80 Grad C.; getrocknetes Eiweiss kann jedoch wesentlich höher erhitzt werden ohne unlöslich zu werden. Durch viele Metallsalze wird das Eiweiss unlöslich ausgeschieden (coagulirt), z. B. durch Silberlösung, Kupfer-, Cadmium-, Blei- und Quecksilbersalze. Die unlösliche Verbindung, welche durch Vermischen von Silbernitrat mit Eiweiss entsteht, nennt man Silberalbuminat; dasselbe ist eine weisse in Wasser unlösliche Masse von der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + AgOH$, welche sich im Lichte dunkel färbt. Das Albumin-Papier enthält nach dem Sensibilisiren auf dem Silberbade einen unlöslichen Ueberzug von Silberalbuminat, welcher je nach seiner Herstellung mehr oder weniger starken Glanz besitzt und Copien von grosser Feinheit, Brillanz und schönem Farbentone gibt.

Das Copirverfahren auf Albumin-Papier ist von allen Silberdrucken jetzt in der Photographie am meisten angewendet. Es fehlt aber nicht an Stimmen, welche entschieden den Drucken auf stumpfem Papier in vielen Fällen den Vorzug geben und andere Copirmethoden vorziehen.

Gegenwärtig kommt das Albumin-Papier schon fertig präparirt und mit der nöthigen Menge von Chlorid gesalzen in den Handel, so dass wohl kaum ein Photograph dasselbe mehr selbst herstellt, sondern aus den grossen Albumin-Papierfabriken bezieht, indem sich mit diesem Gegenstande schon die Grossindustrie befasst.

Die Papiere, welche frisch albuminirt sind, sind frei von üblem Geruch, aber vergolden sich oft unregelmässig; mit altem Albumin geben sie einen sehr üblen Geruch, aber tonen sehr regelmässig.

Gutes Albumin-Papier muss frei von Löchern und Metallflecken und hinreichend stark sein, um die nöthige Behandlung während des Waschens auszuhalten. Die Oberfläche muss einen gleichmässigen Glanz haben, ohne irgend welche Zeichnungen von Luftblasen, unregelmässigen Streifen, Flecken oder Runzeln. Während des Pressens oder Liegens im Riess, darf kein fremder Stoff zwischen den Blättern gelassen werden (wie Nadeln, Schnüre, Papierstücke etc.), denn solche Eindrücke treten oft an den Copien wieder hervor.

I. Herstellung der Albuminlösung.

Die Albuminlösung, mit welcher man das Papier überzieht, wird durch Mischen von Eier-Albumin und etwas Chlorid hergestellt, wozu noch etwas Wasser hinzugefügt werden kann, um die Flüssigkeit dünner zu machen und das Ueberziehen zu erleichtern.

Manche Fabrikanten verwenden bloss frisch gelegte Eier und benutzen keine in Kalk aufbewahrten Eier, weil bei dieser Art der Aufbewahrung bekanntlich das Eiweiss etwas geändert wird und dies Fehler im Albumin-Papier erzeugen soll (J. Hughes[1]).

Ein Ei hält im Durchschnitt 30 ccm Eiweiss und man braucht daher für 1 Liter beinahe 3 Dutzend Eier[2]).

Für ein Riess Papier braucht man 9 Liter Albumin[3]).

Das Eiweiss kann zu photographischen Zwecken nur nach dem völligen Zerschlagen zu Schnee verwendet werden; man muss es dann mindestens 12 Stunden sich selbst überlassen, damit es wieder flüssig wird.

---

1) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117. (Aus Brit. Journ. of Phot.)
2) Aleo, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 203. Bull. Soc. franç. 1860. S. 142.
3) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 368. Phot. Wochenbl. 1884. S. 246.

Enthält das Eiweiss noch häutige Theile, so verursacht es Flecken in den Copien (Aroncirte Linien[4]); s. u.)

Man hat wiederholt behauptet, dass in den Albumin-Papierfabriken zum Eiweiss etwas Leim gegeben werden soll, um dem Papiere einen hohen Glanz zu verleihen[5]). Man schrieb das Auftreten gewisser Fehler diesem Zusatze zu, jedoch wäre eine solche Vermischung kaum zweckdienlich, da der Leim- oder Gelatinezusatz das Entstehen eines höheren Glanzes nicht befördert; der Beweis, dass sich solche unreine Papiere im Handel finden, ist nirgends erbracht worden.

Zur Herstellung von Albuminlösungen zum Ueberziehen von Papier kann eine der hier angegebenen Vorschriften dienen:

	Nach: Hardwich[6])		Abney[7])	Kleffel[8])	Liesegang[9])
	I	II	III	IV	V
Eiweiss . . .	72 ccm	100 ccm	72 Th.	900 Th.	800 Th.
Wasser . . .	24 „	— „	22 „	300 „	200 „
Chlorammonium	2 g	1—1,6 g	1—2 „	18 „	15—20 „
Chlornatrium .	— „	— „	— „	7 „	— „
Weingeist . .	— „	— „	2½ „	50 „	— „

NB. Die Vorschrift I macht das Präpariren der Schicht leichter möglich, weil die Flüssigkeit nicht sehr dick ist; II gibt eine mehr firnissartige Oberfläche; nehmen die Papiere das Albumin nicht rasch an, so empfiehlt Hardwich Zusatzt von etwas Weingeist.

Wenn ein sehr starker Glanz gewünscht wird, muss man weniger Wasser zum Albumin geben oder dasselbe gänzlich weglassen; aber wenn es zu dick ist, wird die Manipulation des Ueberziehens äusserst schwierig. Auch durch zweimaliges Ueberziehen mit Albumin erreicht man „Hochglanz“ der Schichte.

Doppelt albuminirtes Papier führt den Namen „Brillant-Albumin-Papier.“

Papiere mit starker Eiweissschicht haben hohen Glanz, glatte Oberfläche und geben brillante Drucke. Zugleich vergolden sie sich schwerer und sind dem Springen und Reissen der Schicht viel mehr ausgesetzt

---

4) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

5) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 117. Sutton, Phot. Notes. Bd. 6, S. 235. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 46. S. auch Phot. Archiv. 1877. S. 102 und Phot. Mitth. Bd. 15, S. 301.

6) Hardwich, Manual d. phot. Chem. 1863. S. 378.

7) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204.

8) Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 282.

9) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 11.

als schwächer albuminirtes und das Papier verzieht sich stärker beim Fertigmachen [10]).

Verdünnt man das concentrirte gesalzene Eiweiss mit gleichem Volumen entsprechend verdünnter Chlorammoniumlösung, so erhält man Albumin-Papier von geringem Glanz, welches mehr schwarze Töne gibt [11]).

Während die Beschaffenheit des Chlorides auf den Farbenton des Chlorsilberbildes bei einfachem Salz-Papier einen schwachen Einfluss übt, so macht sich dieser Einfluss bei Albumin-Papier in Folge der Wirkung der grossen Menge von Eiweiss noch weniger bemerklich (J. Hughes [12]).

In der Regel benutzt man Kochsalz (Chlornatrium) oder Chlorammonium. Zuweilen wurde Chlorbarium zur Salzung des Albumins empfohlen; z. B. gab Lyte an [13]), dass es schönere Töne gebe als Chlorammonium. Towler [14]) mischte 600 Theile Eiweiss, 11 g Chlorbaryum und 2 g Citronensäure; England [15]): 480 Theile Eiweiss, 5 Theile Chlorbaryum und 5 Theile Chlorammonium. Es bietet jedoch keine besonderen Vortheile, sondern soll sogar nachtheilig wirken, da es mit gewissen Goldbädern (z. B. Soda-Goldbad) Niederschläge im Papiere gibt.

Mitunter wurde Zusatz von etwas Essigsäure zum Eiweiss benutzt [16]), von Anderen jedoch davon abgerathen, weil sich essigsaure Salze bilden, die unbeständiges essigsaures Silber erzeugen, das die baldige Bräunung des gesilberten Papieres veranlassen soll [17]) (?).

Nach Hardwich macht etwas Citronensäure das Eiweiss flüssiger, so dass es sich gut filtriren lässt; die Schicht auf Papier ist dennoch glänzend. Jedoch verzögert dieser Zusatz das Tonen im Goldbade [18]). Andererseits wurde auch Ammoniak zum Albumin gegeben, z. B. von Davanne [19]), dieser Zusatz aber später von ihm nicht mehr angewendet [20]).

---

10) Traut, Phot Mitth. Bd. 21, S. 206.

11) Brit. Journ. of Phot. 1884. S. 401. Phot. Wochenbl. 1884. S. 252.

12) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117 (aus Brit. Journ. of Phot.).

13) Journ. London. Soc. 1853. Bd. 1, S. 116.

14) Phot. Archiv. 1867. S. 127.

15) Phot. Archiv. 1865. S. 143.

16) Sutton, Phot. Notes. Bd. 6, S. 235. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 45.

17) M. Lyte, Phot. News. Bd. 5, S. 159. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S 4.

18) Phot. Archiv. 1861. S. 57.

19) Bull. Soc. franç. Phot. 1857. S. 361.

20) Barreswil und Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 310.

Homolatsch gab als Resultat langjähriger Erfahrung in der Herstellung von Albumin-Papier: 1000 g frisches Eiweiss, 330 bis 420 g Wasser (je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte der Eier), 3 g Chlorammonium und 30 Tropfen Eisessig werden mit etwas Anilinroth vermischt und zu Schnee geschlagen. In einigen Stunden wird der Schnee wieder zerrinnen und das geschlagene Albumin in eine Flasche zur Klärung einer Gährung überlassen. (Phot. Corresp. 1874. S. 78.)

Der Gehalt des Albumines an Chloriden ist nicht umungänglich nothwendig (s. S. 30). Albumin-Papier wird durch einen Chlorsalzgehalt empfindlicher und gibt weichere Copien; mit wenig Chlorsalz liefert es langsam und hart copirendes Papier[21]). Nach Ponting[22]) u. A. sind die schwach mit Chlorammonium gesalzenen Albumin-Papiere geeigneter zum Copiren schwacher Matrizen; stärker gesalzene (mit 2 Proc. Chlorammonium und darüber) passen mehr für intensive, contrastreiche Negative. Zu starker Salzgehalt gibt flaue Copien ohne Brillanz, da die sehr lichtempfindlichen Papiere rascher copiren, aber sie werden leicht grau unter den dicken Stellen des Negatives, indem diese nie völlig undurchsichtig sind. (H. W. Vogel).

Man salzte das Albumin (flüssiges Eiweiss, ohne weiteren Wasserzusatz) zu Anfang der Sechsigerjahre ziemlich stark; man fügte zum Eiweiss in der Regel 2 bis $2\,^1/_2$ Proc. Kochsalz[23]) hinzu. Einige nahmen 3 Proc. Salz[24]) (Silberbad 1 : 8), ja sogar einen Zusatz von 5 Proc. Chlorammonium[25]).

M. Lyte gab an, dass die Menge Salz, welche man dem Eiweiss für Albumin-Papier zusetzt, 2 Proc. nicht übersteigen soll. In neuerer Zeit ist man bis auf 1 Proc. herabgegangen und salzt das Papier mit 1 bis höchstens 3 Proc. Chlorsalz. Zur Zeit, als man salzreichere Albumin-Papiere verwendete, war man genöthigt, die Negative sehr stark zu verstärken; bei Anwendung schwach gesalzener Papiere ist solches nicht nöthig (H. W. Vogel[27]). Es ist fraglich, ob man seit der Einführung der weniger durchsichtigen Gelatine-Emulsionsnegative nicht wieder auf salzreichere Albumin-Papiere zurückkommen wird. Nach

21) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 12.

22) Ponting, Phot. Schwierigkeiten. 1863. S. 50.

23) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117. Maxwell Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4. Sutton, ebenda. Bd. 5, S. 45.

24) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117 (aus Brit. Journ. of Phot.).

25) Aléo, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 203.

26) Phot. News. Bd. 5, S. 159. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4.

27) Vogel, Lehrb. der Phot. 1878. S. 137.

H. W. Vogel beträgt der Salzzusatz gegenwärtig gewöhnlich $^5/_4$ Proc. nach Monckhoven 3 Proc.

Das Albumin-Papier wird häufig rosa oder violett gefärbt. In der Regel werden Anilinfarben (rosa, violett) benutzt, welche aber im Lichte bald ausbleichen. (Rosenfarbiges Krapp-Papier soll haltbarer sein[28]). Gefärbtes Albumin-Papier kam um das Jahr 1863 zuerst in den Handel[29]).

II. Ueberziehen des Papieres mit der Albuminschichte.

Das Albuminiren des Papieres ist eine Arbeit, welche grosse Sorgfalt und Kunstgriffe erfordert.

Wenn die Bestandtheile gemischt sind, so nehme man ein Bündel Federspulen oder eine Gabel, und schlage das Ganze zu einem festen Schaum. (Genügende Apparate dazu s. Bd. II, S. 98.) So wie sich der Schaum bildet, schöpfe man ihn ab und bringe ihn auf eine flache Schale zum Absetzen. Das Gelingen der Operation hängt viel von diesem Theile des Verfahrens ab, denn wenn das Albumin nicht vollständig geschlagen wurde, so bleiben Flocken von thierischem Zellgewebe in der Flüssigkeit und verursachen Streifen auf dem Papiere. Wenn die Flüssigkeit sich zum Theil abgesetzt hat, so giesst man sie in ein tiefes, schmales Gefäss, um sie zu klären. Sodann giesst man den oberen klaren Theil ab. Albuminflüssigkeit ist sehr schleimig und läuft sehr schwierig durch Papierfilter; sie muss daher durch Absenkenlassen geklärt werden.

Man kann auch die Flasche zu drei Vierteln mit der gesalzenen Mischung von Albumin und Wasser füllen, und zehn Minuten oder eine Viertelstunde lang schütteln, bis sie ihre klebrige Beschaffenheit verliert und gut aus dem Halse der Flasche fliesst; darauf giesst man die Flüssigkeit wie vorhin in ein Gefäss und lässt sie abklären. Diese Methode ist einfacher als die vorige, wird aber von den Fabrikanten des Albumin-Papieres nicht viel angewendet.

Einige gebrauchen das Eiweiss zum Präparieren des Papieres erst, wenn es einen Tag alt ist, und schütten es am Ende einer Woche weg; Andere fangen erst an, es am Ende einer Woche zu gebrauchen.

Frisches Eiweiss soll dem Papier weniger Glanz geben, als solches das 1 bis 4 Tage lang steht[30]).

Das geklärte Albumin wird in eine Tasse gegossen, etwa eine Stunde stehen gelassen, damit die Luftbläschen an die Oberfläche gelangen und mittels Lösch-Papier abgestreift. Dann wird das Papier aufgelegt.

Man nimmt ein Blatt Papier an zwei Ecken, biegt es nach unten und legt es auf das Albumin, die Mitte zuerst und die beiden Ecken allmälich und gleichmässig

28) Phot. Mitth. Bd. 17, S. 60, Bd. 21, S. 206.

29) Phot. Archiv. 1863. S. 13.

30) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

herabsenkend. Auf diese Weise werden Luftblasen vorwärts getrieben und fortgeschafft. Nur eine Seite des Papiers wird benetzt, die andere bleibt trocken. Man lasse das Blatt 1—2 Minuten auf der Lösung schwimmen, hebe es dann ab und hänge es an den Ecken auf. Wenn man sieht, dass durch Luftblasen einzelne Stellen vom Albumin frei geblieben sind, so lege man den Bogen noch einmal eben so lange auf die Flüssigkeit, wie zuvor.

Das Papier darf nicht länger auf diesem Bade bleiben, da die Albuminflüssigkeit alkalisch ist und die Leimung des Papiers aufzulösen strebt, also tief hinein sinkt und den Glanz verliert.

Wenn das Papier von der Oberfläche des Eiweisses weggenommen werden kann, ohne dass es sich heftig aufrollt, so hebt man es an einer Ecke auf und lässt es einige Minuten abtropfen, während man es in senkrechte Stellung bringt, indem man die andere Ecke mit der anderen Hand anfasst. Nach ungefähr 1 Minute lässt man die zuerst aufgehobene Ecke los und fasst die folgende, so dass das Eiweiss in einer anderen Richtung abtropft; nach abermals einer Minute lässt man die dritte und endlich die vierte Ecke folgen. Auf diese Weise ist der Eiweissüberzug gleichmässig geworden und man muss das Papier schnell trocknen.

Albumin-Papier hält sich an einem trocknen Orte lange.

III. Trocknen des albuminirten Papieres.

Das Trocknen des albuminirten Papieres kann auf Schnüren (mittels Nadeln angeheftet) geschehen.

Beim Trocknen in grösserem Massstabe hängt man die albuminirten Papiere in warmen Stuben über asphaltirte einige Centimeter dicke Holzstäbe, welche horizontal in die Löcher einer Holzwand gesteckt werden.

Sobald die Papiere nichts mehr abtropfen, bringt man die Stäbe mit den Papieren an die heisseste Stelle des Trockenraumes[31]).

Zum Aufhängen des albuminirten Papier bedient sich Homolatsch[32]) des folgenden Apparates (Fig. 3). An der Säule *a* sind in verschiedenen Abständen abnehmbare Mittelstücke *b* angeschraubt, zwischen welchen die Brücke *c* höher oder niedriger eingeklemmt werden kann. Letztere enthält Drahtstifte *d*, um eine Anzahl Querleisten *e* aufnehmen zu können, welche mit Korkstreifen versehen zum Befestigen der albuminirten Papierblätter mittels Stecknadeln dienen. In jeder Querleiste sind 2 Häckchen eingeschraubt, um die fertigen Papiere auf gespannten Schnüren zum vollständigen Trocknen aufhängen zu können. *f* ist eine Abtropftasse und *g* ein Schälchen sammt Stab zum Abstreifen des abrinnenden Albumins.

Die Temperatur im Trockenraum für Albumin-Papier soll 30 bis 40 Grad R. nicht übersteigen und im Arbeitsraum eine kräftige Venti-

---

31) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 401. Phot. Wochenbl. 1884. S. 252.

32) Phot. Corresp. 1874. S. 80.

lation vorhanden sein[33]). Je rascher das Trocknen erfolgt, desto höher wird der Glanz sein; besonders bei stark albuminirtem Papier muss hierauf geachtet werden.

Das trockene albuminirte Papier wird für den Handel in der Regel gepresst und geglättet. Früher (in den fünfziger Jahren[34]) hielt man es für nothwendig, das Papier vor dem Empfindlichmachen auf dem Silberbade mit einem heissen Eisen zu glätten, um das Eiweiss gerinnen zu

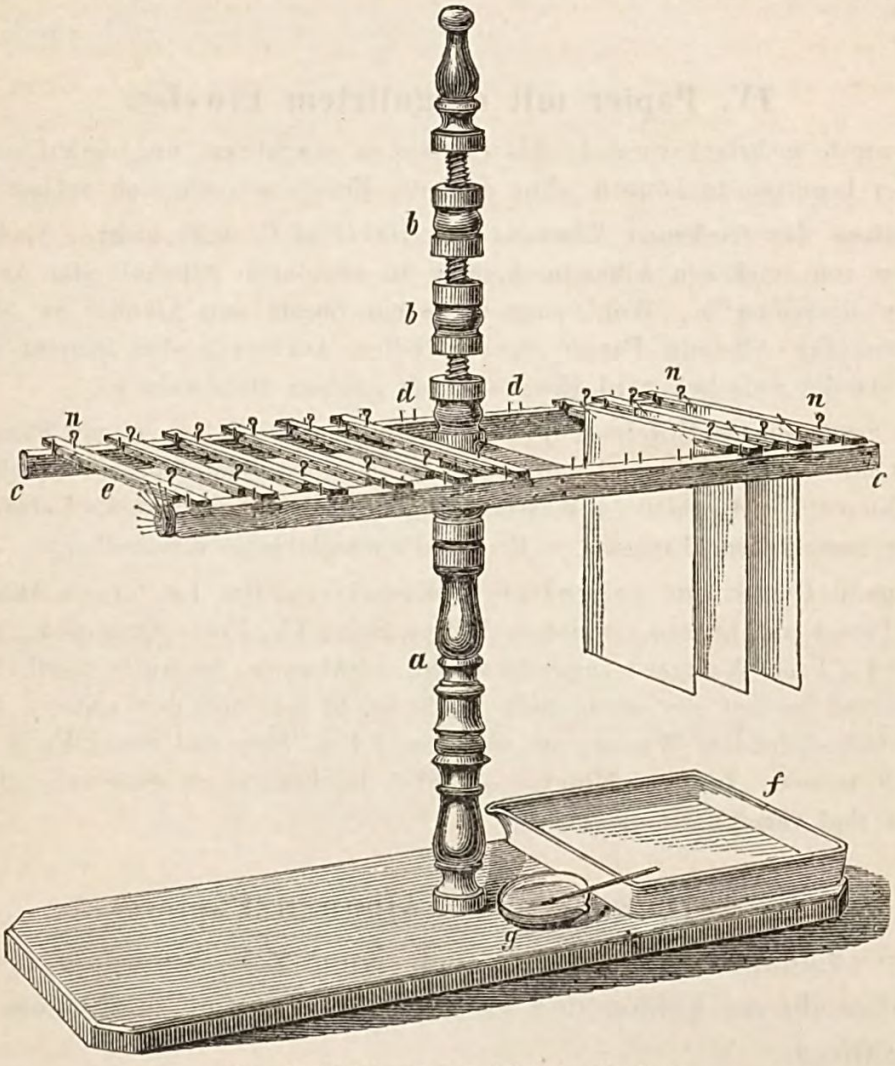


Fig. 3. Trocknen des Albumin-Papieres.

machen. Im grossen Masstabe wurde heiss satinirt. Später fand man, dass das Eiweiss durch die Silberlösung hinlänglich gerinnt. Das Pressen aber blieb und geschieht fast immer in der Kälte.

Das Pressen (Satiniren) des Papieres geschieht in der Weise, dass man zwei gut polirte Stahlplatten nimmt, zwei Blätter Albumin-Papier

33) Keller, Phot. Corresp. 1865. S. 290.

34) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 116 (aus Brit. Journ. f. Phot.).

Rücken an Rücken legt und die Eiweissschichten gegen die polirte Fläche; die Platten werden dann unter schweren Rollen durchgezogen (vergl. u.).

Diese Behandlung theilt dem Papiere einen guten Glanz und Glätte mit.

James Beckett[35]) schlug doppelseitig albuminirtes Papier vor, um grössere Festigkeit beim Waschen etc. zu erzielen und das Eindringen des Fixirnatrons in das Innere zu hindern; selbstverständlich wird aber auch das Auswaschen dadurch erschwert.

IV. Papier mit coagulirtem Eiweiss.

Es wurde mehrfach versucht das Eiweiss zu coaguliren, um hierauf schwächere Silberbäder benutzen zu können, ohne dass die Eiweissschichte sich auflöst.

Erhitzen des trockenen Albumins bei 100 Grad C. hilft nicht. Auch bewirkt Eintauchen von trockenen Albuminschichten in absolutem Alkohol oder Aether kein Coaguliren desselben[36]). Wohl aber wirkt ein Zusatz von Alkohol zu schwachen Silberbädern für Albumin-Papier der partiellen Auflösung der Schicht entgegen. (NB. Vollständig unlöslich wird Eiweiss durch gewisse Metallsalze.)

Um gewöhnliches Eiweiss-Papier zu coaguliren, rollt man es mit Fliess-Papier auf, faltet die Rolle mit Flanell und bringt es in einen Dampfapparat (nach Art der Kartoffeldämpfer) und erhitzt in Wasserdampf. (Solches Papier ist als Uebertragungs-Papier für verschiedene Processe, z. B. den Pigmentbildern, verwendbar.)

Albumin-Papier mit coagulirtem Eiweiss stellte Le Grice 1857 her[37]). Er liess Papier auf Eiweiss, welchem 5 Proc. Salz, $1^1/_2$ Proc. Ammoniak, $1^1/_2$ Proc. Zucker und 2 Proc. Weingeist zugesetzt waren, schwimmen, trocknete oberflächlich und liess, während es auf der einen Seite noch feucht ist, mit der anderen trockenen Seite auf fast siedendem Wasser, zu welchem 3 Proc. Salz und etwas Essig zugesetzt wurde, schwimmen. In 4—5 Minuten coagulirt das Eiweiss zu einer sehr glänzenden Oberfläche und verschliesst die Poren.

V. Aufbewahren des Albumin-Papieres.

Das albuminirte Papier hält sich lange Zeit unverändert. Es ist besser, dasselbe an kühlen und eher feuchten als an zu trockenen Orten aufzubewahren.

In heissen und trockenen Localen wird die Eiweissschicht leicht hornartig und hart und nimmt dann das Silberbad nicht mehr gleichmässig an (dies kann die Ursache der Entstehung von Blasen in der Schicht oder von „Masern“ im Goldbade[38]) sein). Man kann es durch

35) Phot. Corresp. 1875. S. 18.

36) Wharton-Simpson, Phot. Archiv. 1863. S. 8. Cordier, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 7, S. 30; aus Bull. Soc. franç. Bd. 7, S. 177.

37) Le Grice, Erfahrungen auf dem Gebiete der practischen Photographie. 1857. S. 99.

38) Keller, Phot. Corresp. 1866. S. 1.

Legen in einen feuchten Keller oder kurzes Einschlagen in etwas feuchtes Lösch-Papier verbessern.

Das Albumin-Papier wird am besten flach verpackt. Wenn man es in kleinen Partien rollt, soll die Albuminseite nach Aussen liegen. Wird das Papier mit der Albuminschicht nach innen gerollt, so erhält es leicht unzählige Risse, welche bei den folgenden Operationen allerlei Fehler verursachen[39]).

39) Martin, Phot. Wochenbl. 1883. S. 203.

ELFTES CAPITEL.

DAS POSITIV-SILBERBAD.

Das positive Copir-Papier, welches mit Chloriden gesalzen ist, wird durch Schwimmen auf einer Lösung von Silbernitrat empfindlich gemacht. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

aus dem Chlornatrium und Silbernitrat zufolge der Doppelzersetzung Chlorsilber und Natriumnitrat (oder Ammoniumsalze, sobald solche angewendet wurden), welches letztere sich im Silberbade anhäuft.

Jeder Eiweissbogen nimmt eine seinem Salzgehalt aequivalente Menge Silbersalz auf, andererseits wird ein beträchtlicher Theil von Silbernitrat zur Bildung von Silberalbuminat verwendet, theils mechanisch absorbirt. Ein schwaches Silberbad erschöpft sich rasch, es wird mit jedem Bogen silberärmer und bald sinkt sein Silbergehalt auf eine Stufe, wo es zur Sensibilisirung des Bogens nicht mehr genügt und dann matte und flaue Bilder gibt oder das Eiweiss nicht mehr völlig coagulirt. Ein starkes Silberbad (z. B. 1 : 10) wird ebenfalls durch den Gebrauch silberärmer, doch bei Weitem nicht so rasch wie ein schwaches. Es lässt sich daher ohne Störung bis auf den letzten Tropfen aufbrauchen. (H. W. Vogel.)

Durch starke Silbernitratlösung wird eine auf Papier aufgetragene Albuminschichte völlig unlöslich gemacht; verdünnte Silberlösungen oder ammoniakalische Silberlösungen bewirken ein unvollständiges Coaguliren des Albumins, welches sich auflöst und das Bad bräunt. Setzt man jedoch zur Silberlösung fremde Metallsalze etc. hinzu, so bewirken auch schwächere Silberbäder das völlige Coaguliren (s. S. 80).

Die beste Concentration des Positivsilberbades ist nach den vielen Erfahrungen, welche seit der Einführung des Albumin-Papieres gemacht wurden, eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat auf 8 bis 10 Theile Wasser. Ein Silberbad 1 : 12 ist noch ver-

wendbar, allein es ist an der Grenze der zulässigen Concentration und coagulirt schon nicht mehr vollkommen die Albuminschicht. Erfahrene Practiker erklären eine Lösung 1 : 12 schon für zu schwach[1]). Es empfiehlt sich daher das Silberbad nicht schwächer als 1 : 10 zu nehmen.

Die unterste Grenze der Verdünnung des Silberbades für Albumin-Papier ist ungefähr 1 : 20. In diesem Falle muss schon ein Mittel, welches der Auflösung von Albumin entgegenwirkt (s. S. 80), zugesetzt werden und den Copien fehlt in der Regel die Brillanz (s. unten).

Stärkere Silberbäder als 1 : 8, wie solche in früheren Jahren oft empfohlen und benutzt wurden[2]), wirken nicht besser und bringen keinen Vortheil mit sich.

I. Darstellung des Silberbades.

Man löst

10 bis 12 g Silbernitrat
in 100 ccm destillirtem Wasser.

Das Bad wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet.

Eine sauere Reaction des Silberbades macht wohl die Papiere haltbarer (s. u.), erschwert aber das Tonen im Goldbade. Deshalb empfiehlt es sich für gewöhnliches Albumin-Papier das Silberbad neutral oder schwach alkalisch zu halten. Sehr günstig wirkt der von vielen Photographen empfohlene[3]) Zusatz von kohlensaurem Natron oder doppeltkohlensaurem Natron zum Silberbade. Man stellt eine Lösung von 1 Theil eines dieser Salze in 10 Theilen Wasser her und fügt tropfweise davon zum Silberbade, bis sich ein deutlicher, flockiger, weisser Niederschlag von kohlensaurem Silber bildet[4]). Dieser weisse Niederschlag bleibt stets in der Flasche; man darf ihn nicht abfiltriren, denn er besitzt die Eigenschaft, die vielleicht mit saurem Albumin in das Bad gelangende Säure zu neutralisiren und schützt ferner das Bad vor dem Rothwerden durch die in das Bad kommenden organischen Bestandtheile des Papieres.

---

1) Prümm, Phot. Mitth. 1879. No. 180, S. 300. — Dagegen muss bemerkt werden, dass man bei Papieren von guter Qualität selbst mit Silberbädern 1 : 20 noch gute Copien erhalten kann (H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. S. 363), jedoch sind solche schwache Bäder zum regelmässigen Arbeiten nicht zu empfehlen.

2) In den Sechziger Jahren wurden oft Silberbäder 1 : 5 oder 1 : 6 vorgeschrieben (Heinlein, Photographikon. 1864, S. 215. Mabley, Brit. Journ. of Phot. 1860. S. 110. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 245. M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4).

3) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 240. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 14. Rotter, Deutsche Phot. Zeitung. 1879. S. 199 u. A.

4) Man kann auf 1 Liter Silberbad ohne Schaden sogar bis 10 ccm von dieser Lösung hinzufügen.

Ein weiterer Vortheil des Zusatzes von kohlensaurem Natron zum Silberbade ist ferner, dass es das Entstehen von jenen warmen purpurnen Farbentönen der Bilder im Goldbade begünstigt, welche man mit völlig neutralen oder sauren Bädern schwer erhält. Vor dem Gebrauche giesst man die klare Flüssigkeit sorgfältig ab; sowie man die Sensibilisirung beendigt hat, gibt man es in dieselbe Flasche zurück.

In der Regel gebraucht man diese Bäder bis zum Schlusse auf, ohne den Silberverlust durch Zusatz von festem Silbernitrat zu ergänzen. Sollte beim Arbeiten in grossen Massen sich ein Silberersatz erforderlich erweisen, so kann man für jeden Bogen Albumin-Papier (45 × 55 cm) je 2 g Silbernitrat zusetzen.

II. Veränderung des Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung.

Hat das Silberbad zum Sensibilisiren grosser Mengen von Albumin-Papier gedient, so wird sein Volumen sehr vermindert sein. In solchen alten Bädern haben sich die durch Doppelzersetzung entstandenen Nitrate aufgelöst, ferner organische Materien aus dem Albumin-Papier. Manche Papiere geben an das Silberbad in solchem Masse organische Materien ab, dass sie es schon nach wenigen Bogen braun färben (H. W. Vogel).

Allerdings ist das Positiv-Silberbad bei weitem nicht so empfindlich für die Anwesenheit verunreinigender Salze oder organischer Substanzen, wie z. B. das Negativsilberbad im nassen Collodionprocess und eine schwach bräunliche Färbung macht das Bad nicht unbrauchbar. Es ist jedoch besser, es sofort zu klären; durch stärkere Bräunung wird das Bad zum gleichmässigen Silbern unverwendbar und dann ist seine Reinigung unerlässlich.

1. Braun gewordene Silberbäder lassen sich durch Umschütteln mit irgend einem indifferenten Pulver entfärben.

Ein oft angewendetes Mittel zum Klären braun gewordener Positiv-Silberbäder ist Kaolin[5]). Man schüttelt ungefähr 10—20 g Kaolin mit 1 l Silberbad und stellt es für einige Stunden hin. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und wenn hinlänglich Kaolin angewendet worden ist, so ist sie farblos oder von unbedeutender Färbung. Wenn das Bad

5) Manchmal enthält der Kaolin kohlensauren Kalk, welcher das Silbernitrat zersetzt (Ausscheidung von kohlensaurem Silber) und Verluste verursacht. Der kohlensaure Kalk wird durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure und vollkommenes Waschen eliminirt werden.

nach dem Gebrauche in ein Gefäss geschüttet wird, welches ein wenig Kaolin enthält und wenn es, nachdem es einige Zeit ruhig gestanden, in die Vorrathsflasche filtrirt wird, so kann man stets reines Bad in Bereitschaft haben.

Aehnlich wie Kaolin wirkt Spodium[6]) oder auch Zusätze von Substanzen, welche Niederschläge im Silberbade erzeugen und bei der Ausscheidung zugleich die färbenden Bestandtheile mitreissen. In dieser Weise wirkt kohlensaures Natron (s. S. 77), ferner Zusatz von etwas Kochsalz, oder eine Lösung von 2 Theilen phosphorsauren Natron und 1 Theil Soda[7]). Die zu demselben Zwecke empfohlene Citronensäure[8]) oder citronensaures Ammon wirken ungünstiger[9]).

2. Prof. H. W. Vogel empfiehlt die Reinigung braun gewordener Silberbäder mit übermangansaurem Kali (1 Theil Hypermanganat gelöst in 100 Theilen Wasser unter Zusatz von 1 Theil Salpetersäure). Man fügt die Lösung so lange tropfenweise zu, bis die rothe Färbung des übermangansauren Kali nicht mehr verschwindet.

3. Eine durchgreifende Reinigung des Positivbades bewirkt man durch Erhitzen und Eindämpfen auf die Hälfte, wobei der grösste Theil der Unreinigkeit sich ausscheidet und abfiltrirt werden kann; schliesslich setzt man wieder soviel reines Wasser zu, als verdampft wurde[10]). Eventuell kann man das Silberbad zum Trocknen eindampfen und schmelzen[11]); jedoch muss man sich vor der Entstehung von Knallsilber oder verpuffenden Mischungen von Silbernitrat mit organischen Verbindungen in Acht nehmen.

IV. Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad.

1. Säuren.

Die schwach sauren Silberbäder ertheilen den gesilberten Albumin-Papieren grössere Haltbarkeit, was namentlich im Sommer bemerkbar ist. Man hat z. B. das Positiv-Silberbad (neben anderen Zusätzen) mit 1 Tropfen Salpetersäure auf 100 ccm versetzt[12]), aber solche Papiere geben weniger reiche Töne und vergolden schwerer als solche, welche mit neutralen oder alkalischen Bädern vergoldet sind.

---

6) Ratti, Phot. Corresp. 1876. S. 119.

7) M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4.

8) Sellers, Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 151.

9) M. Lyte, Davanne, Kreutzer's Zeitschr. 1862. Bd. 5, S. 4.

10) England, Phot. Cdrresp. 1869. S. 181. W. Heighway, Portrait-Photographie. 1877. S. 110.

11) Heighway a. a. O.

12) Phot. Archiv. 1864. S. 470.

Ist das Silberbad mit Salpetersäure oder Essigsäure[13]) angesäuert, so zersetzt sich das damit gesilberte Papier im Dunkeln weniger leicht als solches, welches mit alkalischen Bädern bereitet ist.

Günstiger als diese Säuren wirken Citronensäure oder Weinsäure, welche besonders zu Silberbädern für haltbares Papier verwendet werden (s. u.). Jedoch vergolden diese Papiere schwerer als auf neutralen Bädern gesilberte.

Auch Borsäure[14]) und Ueberchlorsäure[15]) wurden zugesetzt um die Haltbarkeit der sensibilisirten Papiere zu erhöhen.

2. Zusatz von unorganischen Salzen, sowie Alkohol zum Silberbade. Sogenannte „Sparsame Silberbäder."

Viele dieser Zusätze zum Silberbade hatten grösstentheils den Zweck, schwache Silberbäder verwenden zu können, welche für sich allein die Albuminschicht nicht genügend unlöslich machen, weshalb man diese Wirkung durch beigemischte fremde Metallsalze zu erzielen suchte.

Verschiedene Nitrate. Fügt man zu einem Silberbade reichlich Ammonium-, Kalium- oder Natriumnitrat hinzu, so kann dasselbe einen beträchtlich geringeren Silbergehalt besitzen, ohne die Albuminschicht aufzulösen, als dies bei reiner Silbernitrat-Lösung möglich ist, wie bereits Schultner im Jahre 1865 nachwies[16]). Zugleich wird durch gewisse Nitrate die Haltbarkeit der gesilberten Papiere etwas erhöht (z. B. mit Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat, weniger mit Kalium- oder Natriumnitrat).

Dadurch wollte man den Silberverbrauch herabsetzen und es wurden viele Vorschriften für solche „sparsame Silberbäder" angegeben.

Wenn auch thatsächlich durch diesen Vorgang bis zu einer gewissen Grenze der Silberverbrauch vermindert wurde, so ergaben sich andererseits mancherlei Uebelstände beim Copiren, wie z. B. mangelhafte Brillanz der Copien, schweres Tonen im Goldbade etc. Gegenwärtig ist man wohl allgemeinen zu den einfachsten Verhältnissen zurückgekehrt und findet die gemischten Silberbäder selten in practischer Verwendung.

Die mitunter dem Silberbade zugesetzten hygroscopischen Substanzen (Ammoniumnitrat, Zucker, Glycerin) haben nur in sehr trockenem Klima einen Zweck, damit die Papiere die zur Erzeugung kräftiger Drucke erforderliche Feuchtigkeit enthalten. Für gewöhnlich sind sie aber unnützlich.

A. Trapp[17]) silbert mit: 1 Theil Silbernitrat, 2 Theilen salpetersaurem Ammoniak, 15 Theilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak oder etwas doppeltkohlensaurem Natron zur Neutralisation. Dieselbe Vorschrift gab T. A. Gray[18]). Das Papier wird durch den Gehalt an Ammoniaksalz haltbarer. Ratti setzte ausserdem noch Zucker zu[19]).

Ein Silberbad, welches $^1/_{16}$ Silbernitrat und $^1/_{16}$ Ammoniumnitrat enthält, gibt gute Albumincopien, nicht aber ohne den letzteren Zusatz; Ammoniakräucherung des

---

13) Z. B. empfohlen von Sutton (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 47).

14) Heese, Phot. Corresp. 1867. S. 86. Phot. Mitth. Bd. 3, S. 135.

15) Phot. Corresp. 1875. S. 257.

16) Phot. Corresp. 1865. S. 109.

17) Phot. Corresp. 1882. S. 178. Phot. Wochenbl. 1882. S. 271. Pizzighelli mischt 10 Theile Silbernitrat, 10 Theile Ammonium- oder Natriumnitrat und 100 Theile Wasser (Phot. für Touristen. 1886. S. 342).

18) Phot. Archiv. 1871. S. 53.

19) Phot. Corresp. 1876. S. 119.

trockenen gesilberten Papieres ist vortheilhaft. Die Silberersparniss soll gegenüber einem Silberbade 1 : 8 ungefähr 50 Proc. betragen[20]).

Denselben Effect haben die in früherer Zeit empfohlenen[21]) Mischungen von Silbernitrat und Ammoniak, welche nachher mit Salpetersäure neutralisirt wurden.

Zu demselben Zwecke wurde ein Zusatz von Kaliumnitrat[22]), Natriumnitrat[23]) angewendet. Wilde fügte ausser Natriumnitrat noch Natriumphosphat und Aether hinzu[24]).

Ein Zusatz von Magnesiumnitrat wurde ebenso häufig wie Ammoniumnitrat empfohlen.

Als sparsames Silberbad empfiehlt Schnauss[25]): 500 ccm Wasser, 32 g Kalisalpeter, 32 g Magnesiumnitrat und 9 g Silbernitrat.

Monckhoven[26]) mischt salpetersaure Magnesia zum Silberbad um die Papiere haltbarer zu machen: 100 ccm Wasser, 12 g Silbernitrat, 12 g salpetersaure Magnesia. (Für jeden Bogen Papier setzt man 2 g Silbernitrat zu.)

Eine Mischung von gleichen Theilen Silbernitrat und Magnesiumnitrat wurde 1868 als „Sel Clement“ in den Handel gebracht zum Silbern von Albumin-Papier[27]).

Ferner wurden dem Silberbade zugesetzt: Cadmiumnitrat[28]), Cobaltnitrat[29]), Bleiacetat[30]), Kupfersalze[31]), Urannitrat[32]) u. a.

Alaun und andere Albuminiumsalze wurden dem Silberbade in der Absicht beigemischt, um die Auflösung des Albumins zu hindern. Anthony empfahl 1871 alaunhältige Silberbäder[33]) aus 250 Theilen Wasser, 17 1/2 Theilen Silbernitrat und 1 Theil Alaun; die milchweisse Trübung von Silbersulfat wird abfiltrirt. Sollte in einem normalen Silberbade (1 : 10) sich Albumin auflösen, so kann man auf 30 Theile

---

20) Brit. Journ. Phot. 1875. No. 799. Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 135.

21) Sutton, Phot. Archiv. 1862. S. 2. Palmer, Phot. Monatsblätter. 1862. S. 67.

22) Liesegang, Phot. Archiv. 1863. S. 277 (6 Theile Silbernitrat, 15 Theile Kaliumnitrat, 100 Theile Wasser).

23) Sutton, Phot. Archiv. 1864. S. 288. Bovey (Phot. Archiv. 1867. S. 385) löst 24 Theile Silbernitrat, 12 Theile Natriumnitrat, 1 Theil Zucker und 320 Theile Wasser; dieselbe Vorschrift gibt Liesegang (Der Silberdruck. 1884. S. 19) und Abney, Instruction in Phot. 1882. S. 201.

24) Phot Archiv. 1868. S. 14; aus phot. Mittheil.

25) Phot. Archiv. 1866. S. 47.

26) Phot. Archiv. 1881. S. 125.

27) Phot. Mitth. Bd. 5, S. 42.

28) Schultner, Phot. Corresp. 1865. S. 153. Sparsames Silberbad: 1 Theil Silbernitrat, 1 Theil Cadmiumnitrat, 48 Theil Wasser; s. auch Phot. Corresp. Bd. 7, S. 88 und Bd. 9, S. 236.

29) Phot. Archiv. 1864. S. 74.

30) Newton, Mason, Chapman (Phot. Archiv. 1871. S. 221).

31) Diese sollen das Eiweiss sehr gut coaguliren (Brit. Journ. Phot. 1867; Phot. Archiv 1867. S. 252). Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Kupfersalzen werden die Copien dünn und kraftlos (Maxwell Lyte, Bull. Soc. franç. Phot. 1859. S. 87) und sollen weniger beständig sein (Lyte, ebenda, S. 90).

32) Simpson, Phot Mitth. Bd. 5, S. 170.

33) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 24, 84. Phot. Archiv. 1871. S. 116, 144. Phot. Corresp. 1871. S. 44.

Silberbad 1 Theil Alaunlösung (1 : 500) zusetzen[34]). Von den schwefelsauren Albuminiumsalzen kann nur ein geringer Theil zugesetzt werden, weil das durch Doppelzersetzung entstehende Silbersulfat schwer auflöslich ist. Dagegen kann salpetersaure Thonerde (Aluminiumnitrat) in reichlicherer Menge zugesetzt werden[35]). Dieses coagulirt zwar das Eiweiss, das Vergolden geht aber schwerer vor sich[36]).

Auch Chromalaunzusatz wurde empfohlen[37]).

3. Organische Substanzen.

Alkohol kann zu dem Silberbade hinzugefügt werden, wenn die Albuminschichte Neigung zeigt sich aufzulösen[38]) (Zusatz von 3—10 Proc.). Es soll der Blasenbildung vorbeugen[39]) und helfen, wenn das Albumin-Papier das Silberbad nicht annehmen will[40]). Jedoch nehmen dann die Copien leicht einen schlechten Ton an[41]). Aehnliche Wirkung zeigt ein Zusatz von Alkohol-Aether[42]).

Ein Zusatz von Glycerin zum Silberbad wurde gemacht, um das Brüchigwerden des Papieres in trockenem Zustande zu verhindern[43]). Auch Zusatz von Gelatine[44]), Kampfer[45]), Zucker[46]) u. a. Substanzen wurde empfohlen.

---

34) Phot. Wochenbl. 1885. S. 409. Philad. Phot. 1885. S. 135.

35) Bull. Soc. franç. 1873. S. 147; aus Brit. Journ. of Phot.

36) Schimann, Phot. Mitth. Bd. 12, S. 32.

37) Bell mischt 440 Silbernitrat, 5800 Wasser, 3 Salpetersäure, 5 Chromalaun, wodurch die Albuminschicht unlöslich wird (Phot. Wochenbl. 1885. S. 410; aus Philadelph. Phot.).

38) Laborde, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot 1863. Bd. 7, S. 59. Abney, Instruction in Phot. 1882. S. 201.

39) Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30.

40) Boll, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 60.

41) Suck, Schaarwächter (Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 30). Sutton, Phot. Corresp. 1871. S. 193.

42) Wilde, Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 30.

43) Feyerabendt setzte z. B. 10 Proc. Glycerin zu (Phot. Mitth. Bd. 9, S. 35).

44) Phot. Archiv. 1866. S. 81.

45) Clemons, Phot. Archiv. 1871. S. 274.

46) Dadurch soll das Papier weisser gehalten werden (Liesegang, Silberdruck. 1884. S. 19). Bovey, Phot. Archiv. 1867. S. 385. Phot. Archiv. 1868. S. 20, 280, 331. Buda, Hor'ns Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 54.

ZWÖLFTES CAPITEL.

SILBERVERBRAUCH BEIM COPIRPROCESS. — ANALYSE DER SILBERBÄDER.

I. Silberverbrauch beim Copirprocess.

Je nach der Stärke des Albumin-Papieres, dessen Salzgehalt und Dicke der Eiweissschichte, sowie der Concentration des Silberbades, ist der Verbrauch an Silbernitrat beim Copirprocess variabel. Dazu kommt noch, dass die Zeitdauer des Schwimmens darauf Einfluss nimmt. Es erscheint somit leicht erklärlich, dass der Silberverbrauch pro 1 Bogen Albumin-Papier sehr verschieden — von 1,2 bis 3 g Silbernitrat — angegeben wird.

Nach Davanne und Girard verbraucht 1 Bogen Albumin-Papier 44 × 57 cm durch chemische Zersetzung, Aufsaugung und unvermeidlichen Verlust, 2,5 g Silbernitrat[1]). Hardwich fand[2]), dass 1 Bogen Albumin-Papier von 18 × 22 Zoll aus einem Silberbade 1 : 8 ungefähr 11 ccm Flüssigkeit aufnehmen und der Gehalt des Bades pro 100 ccm um 1 g Silbernitrat abnahm, d. h. in Summa ein Silberverbrauch von 2 g pro Bogen. Andere (Monckhoven, Liesegang) nehmen gleichfalls die Schwächung des Bades = 2 g Silbernitrat pro 100 ccm und Papier an.

Nach Meicke's Versuchen in Prof. Vogel's Laboratorium beträgt der Silberverbrauch pro 1 Bogen Albumin-Papier bei einem frischen Bade 2,6 g, bei einem alten, welches Alkalinitrate enthält, nur 2,0 g Silbernitrat[3]). Spiller gibt den Silbernitratverbrauch pro Bogen auf einen Bogen 3 g an, Schaarwächter nur auf 1,2 g[4]).

1) Barreswil und Davanne, Handb. d. phot. Chemie. 1863. S. 316.
2) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.
3) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot.
4) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot.

Nach anderen Versuchen braucht man mit Silberbädern 1 : 5 (ohne Abstreichen des Bogens an einem Glaslineal) pro Bogen Albumin-Papier 3—4 g Silbernitrat; bei einem Bade 1 : 8 mindestens 2 g pro Bogen, bei schwächeren $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ g[5]).

Albumin-Papier enthält nach dem Silbern und Trocknen 4,25 Proc. reines Silber = 6,7 Proc. Silbernitrat[6]). Es erleidet beim Sensibilisiren (4 Minuten) auf einem Silberbade 1 : 10 und folgendem Trocknen pro 1 Bogen von 18 × 22 Zoll eine Gewichtszunahme von 28 Gran[7]), d. i. noch nicht ganz 2 g.

Ueber die Ergänzung alter Silberbäder durch Zusatz von Silbernitrat s. S. 78.

II. Analyse der Silberbäder. — Argentometer.

Die aräometrische Silberprobe beruht darauf, dass eine Silberlösung eine um so grössere Dichte zeigt, je mehr Silbernitrat aufgelöst ist. Diese „Silberbadmesser" oder „Argentometer" sind aus Glas und haben die gewöhnliche Form der Aräometer (s. Fig. 4 und 5) und sind derartig graduirt, dass die Zahlen an der Aräometerröhre unmittelbar den Gehalt der Lösung an Silbernitrat angeben. Diese Angabe bezieht sich endweder (bei den englischen Instrumenten) auf Gräne Silbernitrat auf eine englische Flüssigkeits-Unze; bei deutschen Instrumenten zeigt die Scala das Verhältniss an, in wie viel Theilen Wasser 1 Theil Silbernitrat aufgelöst ist.

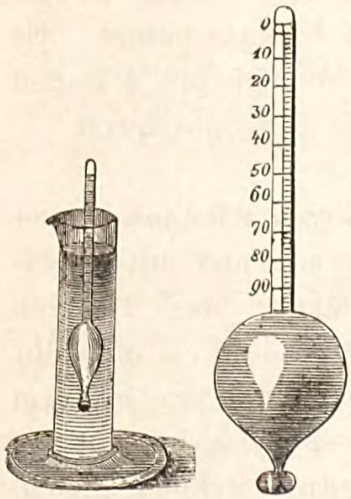


Fig. 4. Fig. 5.
Argentometer.

Die aräometrische Probe zeigt weder bei Positivbädern noch bei Negativbädern den Silbergehalt wirklich genau an; bei ersteren ist die Angabe des „Argentometer" meistens zu hoch, weil fremde Nitrate vorhanden sind, welche die Dichte erhöhen, bei letzteren (infolge des beigemengten Alkohol und Aether) häufig zu niedrig.

Daraus ergibt sich, dass diese „Argentometer" nur in ganz reinen Silberlösungen genaue Resultate geben, nicht aber bei gebrauchten, welche schon fremde Stoffe aufgenommen haben.

J. Hughes[8]) verglich einige Angaben des aräometrigen Argentometers mit den Angaben der chemischen Titrirung und fand, dass die Probe bei alten Positivsilberbädern bis auf $^1/_4$ Proc. Silbergehalt übereinstimmte; bei einem für Collodionplatten gebrauchten Negativsilberbad gab aber die aräometrische Probe ein um die Hälfte zu niedriges Resultat.

---

5) Phot. Mitth. Bd. 15, S. 300.
6) Pohl, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 3, S. 139.
7) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.
8) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 169. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43.

G. Dawson[9]) fand bei der Untersuchung von 15 alten Positivbädern die Angabe der aräometrischen Probe gegenüber der analytischen um $^1/_{20}$ bis $^1/_{100}$ zu gross, nämlich die Bäder enthielten z. B. 10 g Silbernitrat pro 100 ccm und das Argentometer zeigte einen Gehalt von 10,1 bis 10,5 g Silbernitrat. Mitunter sind die Fehler jedoch grösser und es kommt nicht selten vor, dass das „Argentometer" bei alten Positivbädern eine Concentration von 1 : 8 oder 1 : 9 anzeigt, während zufolge chemischer Analyse nur eine Concentration von 1 : 10 vorliegt[10]).

Immerhin gibt das Argentometer für die photographische Praxis in den meisten Fällen eine hinlängliche Genauigkeit, da in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1—2 Proc. nicht sehr in Betracht kommt und der Practiker einen beiläufigen Anhaltspunkt erhält. Jedoch ist es sicherer, alte Bäder auf einen Argentometer-Gehalt 1 : 9 zu bringen, anstatt sich mit einer Stärke von 1 : 10 zu begnügen.

III. Chemische Analyse der Silberbäder.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes von Silberbädern ist ausschliesslich die chemische Analyse anzuwenden.

Von den verschiedenen Methoden der analytischen Silberbestimmung eignet sich für die photographische Praxis namentlich die Mass-Analyse oder Titrir-Methode.

1. Am gebräuchlichsten ist Prof. H. W. Vogel's Methode[11]):

Prof. H. W. Vogel's Methode gründet sich auf die eigenthümliche Wirkung des Jodkaliums auf Silberlösungen einerseits und auf Salpetersäure andererseits. Setzt man Jodkalium zu Silberlösungen, so wird gelbes Jodsilber niedergeschlagen; setzt man Jodkalium zu einer Mischung von verdünntem Stärkekleister und Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, so scheidet sich augenblicklich Jod aus, das die ganze Flüssigkeit tief blau färbt.

Setzt man nun Jodkaliumlösung zu einer Mischung von Silberlösung mit Salpetersäure und Stärke, so gehen beide Processe gleichzeitig vor sich, es bildet sich Jodsilber, welches sich niederschlägt und freies Jod, welches die Flüssigkeit bei Gegenwart von Stärkelösung blau färbt. So lange aber noch freies Silbersalz in Lösung ist, verschwindet diese blaue Farbe beim Umschütteln sogleich, und die Flüssigkeit erscheint dann rein gelb. Fährt man nun mit dem tropfenweisen Zusatz von Jodkaliumlösung fort, so kommt man bald an einen Punkt, wo die anfangs sichtbare blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, sondern stehen bleibt; dann ist alles freie Silbersalz ausgefällt und aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung kann man dann leicht die Menge des gefällten Silbers bestimmten.

Um nun diese Bestimmung practisch auszuführen, stellt man sich eine Jodkaliumlösung dar, die in 1023,4 ccm genau 10 g chemisch reines getrocknetes Jodkalium enthält. 100 ccm dieser Lösung fällen genau 1 g Silbersalpeter, so dass, wenn man einen Cubikcentimeter Silberlösung zur Probe abmisst, jeder Cubikcentimeter Jodkaliumlösung 1 Proc. Silbersalz angibt.

---

9) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 61. Phot. News. Bd. 5, S. 184.

10) Prümm erwähnt sogar einen Fall, wo ein Silberbad am Argentometer eine Stärke von 1 : $7^1/_2$ zeigte, in Wirklichkeit (durch chemische Analyse) aber nur die Concentration 1 : 16 hatte (Phot. Mitth. Bd. 15, S. 300).

11) Vogel, Lehrbuch der Phot. 1874 S. 325.

Diese Lösung füllt man vorsichtig unter Vermeidung von Blasen in die schief gehaltene Mohr'sche Quetschhahnbürette *a* [Fig. 6] (dieselbe ist in $^1/_5$ ccm getheilt), spannt diese dann in den Halter *S*, öffnet den unten angebrachten Quetschhahn *h* durch Drücken auf die Knöpfe *kk* weit und lässt ablaufen, bis die untere Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche den Nullpunct berührt.

Ist das geschehen, so taucht man die gereinigte und getrocknete Pipette *p* in die zu prüfende Silberlösung, saugt am oberen Ende, bis sie nahezu gefüllt ist und verschliesst dasselbe dann rasch mit dem trocknen Zeigefinger, hebt die Pipette heraus und lässt nun durch leises Oeffnen des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke *i* ablaufen. Dann hält man das untere Ende der so genau ein Cubikcentimeter haltenden Pipette an die Wand des gereinigten Gläschens *G*, lässt auslaufen, indem man oben bläst. Man kann statt des Gläschens auch einen Stehkolben nehmen. Derselbe ist zum Schütteln bequemer.

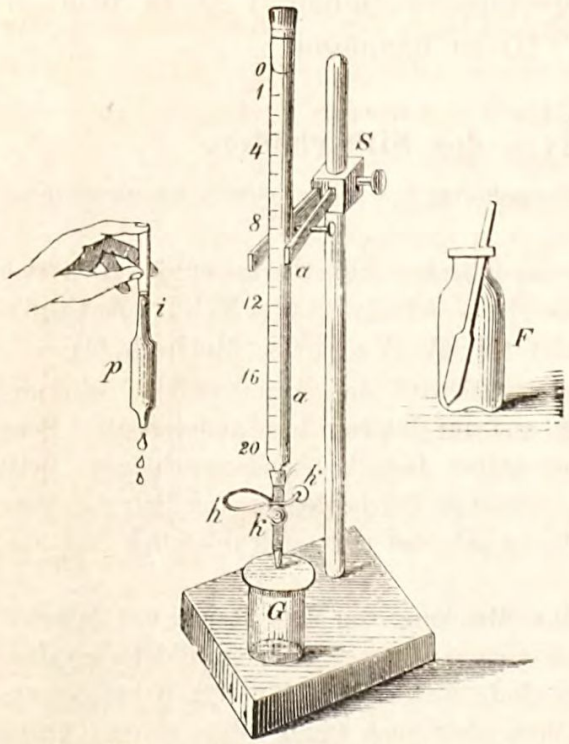


Fig. 6 Titrir-Vorrichtungen.

Dann setzt man zu der Flüssigkeit 1 Tropfen reine Salpetersäure und 2 Tropfen reine Lösung von 3 Theilen salpetrigsaurem Kali in 100 Theilen Wasser und schliesslich noch 10 bis 14 Tropfen Stärkelösung, d. i. 1 Theil Stärke gut geschüttelt mit 100 Theilen Wasser, dann gekocht und abgekühlt. Jetzt kann die Bestimmung beginnen. Man überzeugt sich nochmals von dem richtigen Stand der Flüssigkeit in der Bürette, hält das Gläschen mit der linken Hand hoch, öffnet den Quetschhahn vorsichtig und lässt einige Tropfen einfliessen; ist die Silberlösung stark, so entsteht anfangs nur ein gelber Niederschlag, erst später tritt die blaue Färbung ein; ist sie schwach, so erscheint die blaue Farbe sogleich, verschwindet aber beim Schwenken des Gläschens. Man lässt nun (im ersteren Fall anfangs dreister, im letzteren vorsichtiger) Jodkaliumlösung hinzutröpfeln unter fortwährender Schwenkung des Gläschens *a*. Die anfangs eintretende Blaufärbung verschwindet zum Schluss beim Schwenken langsamer. Schliesslich kommt man an einen Punkt, wo ein einziger Tropfen hinreicht, eine dauernde (beim Umschütteln nicht mehr verschwindende) Blau- oder Grünfärbung hervorzubringen, dann lässt man den Quetschhahn los und liest den Stand der Flüssigkeit in der Bürette an der Scala ab; steht dieselbe z. B. $= 7^3/_5$, so enthält die angewendete Silberlösung $7^3/_5$ Proc., d. h. in 100 ccm $7^3/_5$ g Silbersalz. Man kann übrigens noch mit Leichtigkeit Zehntelprocente ablesen.

Bürette und Jodkaliumlösung sind im Fall des Nichtgebrauchs mit gutschliessenden Korken sorgfältig zu verstopfen. Ein halbes Liter Jodkaliumlösung reicht — je nach der Stärke der zu messenden Lösungen — hin für 30 bis 50 Proben.

Stärkelösung fertigt man am besten Vorrath und setzt 3 Tropfen Carbolsäure zu 100 ccm zur Haltbarkeit hinzu. Die Flüssigkeit muss jedoch beim Gebrauch abgekühlt sein.

Bei Gegenwart von Kupfersalzen, Queksilbersalzen und Fixirnatron, Fälle, die sich in der photographischen Praxis (den letzten ausgenommen) selten ereignen, ist diese Probe nicht anwendbar.

2. Volhard's Methode[12]) mittels Rhodanammonium. Man löst 6 g Rhodanammonium in 1 l Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 10 g Silbernitrat in 1 l Wasser. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 10 ccm Silberlösung und setzt 1 ccm einer Lösung von 5 Theilen schwefelsaurem Eisenoxyd in 100 Theilen Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodanammonium tief roth, ist aber Silbersalz zugegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man lässt nun tropfenweise die Rhodanlösung zufliessen, so lange, bis die anfangs entstehende rothe Farbe beim Umschütteln stehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 l und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm = 1 g Silbernitrat in 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

Diese Methode eignet sich sowohl für saure als neutrale Silberbäder und besitzt allgemeine Anwendbarkeit.

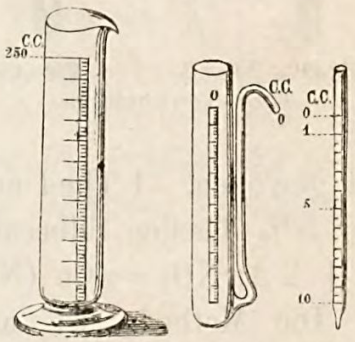


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.
Titrir-Vorrichtungen.

3. Titrir-Methode nach Gay-Lussac. Eine Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalt wird zu einer Silberlösung getröpfelt (oder umgekehrt) bis kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

Um den Moment genau zu bemerken, in welchem das Kochsalz (Chlornatrium) alles Silbernitrat zersetzt hat, setzt man einen sog. „Indicator" zu, der durch auffallende Farbenänderung das Ende der Reaction anzeigt; hierzu dient Kaliumchromat, welches mit der geringsten Menge überschüssigen Silbernitrates eine starke Rothfärbung (chromsaures Silber) gibt.

Diese Methode ist jedoch nur für neutrale Bäder anwendbar und besitzt nicht die allgemeine Verwendbarkeit der Vogel'schen Methode.

Man gibt 17,19 g chemisch reines Chlornatrium in einen Liter-Kolben (Fig. 7) uhd füllt mit destillirtem Wasser bis zur Liter-Marke. 20 ccm dieser Lösung zerlegen genau 1,00 g Silbernitrat. — Vor dem Gebrauche misst man mittels einer Saugpipette (Fig. 9) 20 ccm ab, fügt einige Tropfen Kaliumchromat-Lösung hinzu und tröpfelt (unter Schütteln) die in einer Tropf-Bürette (Fig. 8) befindliche Silberlösung hinzu, bis eine bleibende Rothfärbung entsteht. Man liest dann an der Bürette die verbrauchten Cubikcentimer der Silberlösung ab; in derselben ist 1 g Silbernitrat enthalten.

---

12) Dingler, Polytechn. Journ. 1875. Phot. Corresp. 1875. S. 250. Vogel, Lehrb. der Phot. 1879. S. 366.

Eine andere Form der Tropfbürette ist Fig. 10[13]).

Hockin gab diesem Apparate die Form einer Spritze (Fig. 11), mittels welcher die Kochsalznormallösung in das Silberbad gespritzt wurde; die Theilung liess die gelösten Grane Silbernitrat pro Unze ablesen[14]).

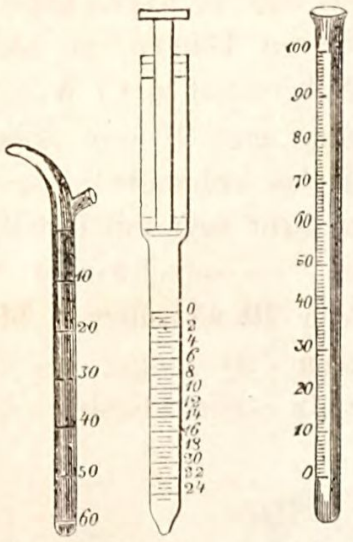


Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.
Titrir-Vorrichtungen.

Die Silberbadwaage von Horne und Thornthwaite war eine graduirte von 0 bis 100 getheilte Röhre (Fig. 12). Sie gebrauchten eine Normallösung von $84^1/_4$ Grän reines Chlornatrium in 20 Unzen (engl.) Wasser. Beim Gebrauche füllt man die Röhre mit dem Silberbade bis 0 und fügt die Kochsalzlösung nach und nach zu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht[15]). Genauer ist diese Probe, wenn man Kaliumchromat als Indicator benutzt. Die Zahlen zeigen die Anzahl der Gräne Silbernitrat pro Unze Silberbad an.

4. Krüger[16]) untersucht den Gehalt der Silberbäder mittels metallischen Kupfers. Er stellt einen gewogenen Kupferstreifen in das Silberbad (z. B. 100 Gran), wonach sich Silber niederschlägt und Kupfer auflöst; der Kupferstreifen wird abgewischt, getrocknet und gewogen. 1 Theil aufgelöstes Kupfer entspricht $3\,^2/_5$ Theilen Silber oder $5\,^1/_2$ Theilen Silbernitrat. Der Process geht nach der Gleichung: $Cu + 2\,AgNO_3 = Cu\,(NO_3)_2 + 2\,Ag$ vor sich.

Die Methode ist nicht so genau, wie jene von Vogel oder Volhard.

---

13) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 169. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43.
14) Ebendaselbst.
15) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 168. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43
16) Phot. Corresp. 1870. S. 73.

DREIZEHNTES CAPITEL.

SENSIBILISIREN, TROCKNEN UND AUFBEWAHREN DER EMPFINDLICHEN PAPIERE.

I. Sensibilisiren des Albumin-Papieres.

Um das Papier empfindlich zu machen, lässt man es mit der Albuminschichte nach unten auf dem Silberbade (s. S 77) schwimmen.

Dies geschieht bei gelbem oder grünem Lichte, welches viel heller sein kann, als bei dem viel lichtempfindlicheren negativen Verfahren.

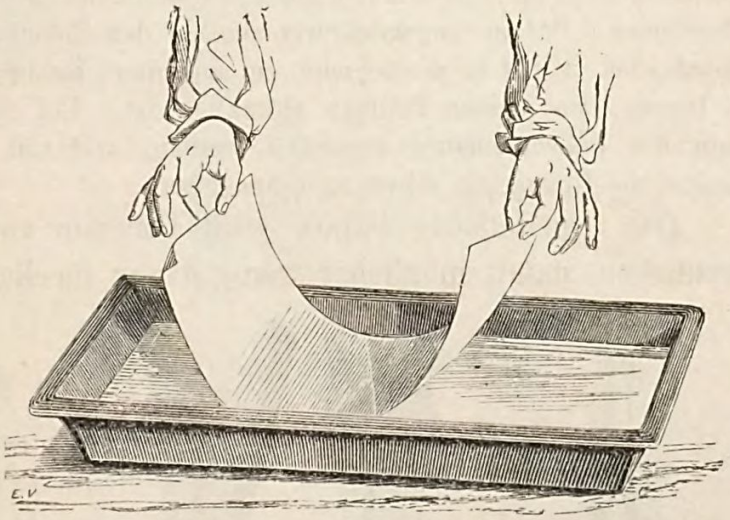


Fig. 13. Silbern des Papieres.

Das Positiv-Silberbad wird in eine sorgfältig gereinigte Porzellanschale, ungefähr 1 cm hoch, gegossen und das Papier, wie in Fig. 13 angezeigt ist, aufgelegt, indem man es an den Rändern oder an den Ecken fasst, nach unten biegt und auf das Silberbad legt, wobei man die Mitte zuerst und dann die Enden allmälig herabsenkt. Um sich nicht allzusehr die Finger zu beschmutzen und auch die Flecke zu vermeiden, welche durch Berührung der Hängeklammern entstehen würden, ist es gut, wenn man eine Ecke des Blattes aufbiegt. Dadurch bleibt

diese Ecke des Papiers von der Silberlösung unberührt und man kann dasselbe dabei anfassen.

Da in der Regel einzelne Luftbläschen an der Schichte hängen bleiben, welche beseitigt werden müssen, so hebt man das Papier an

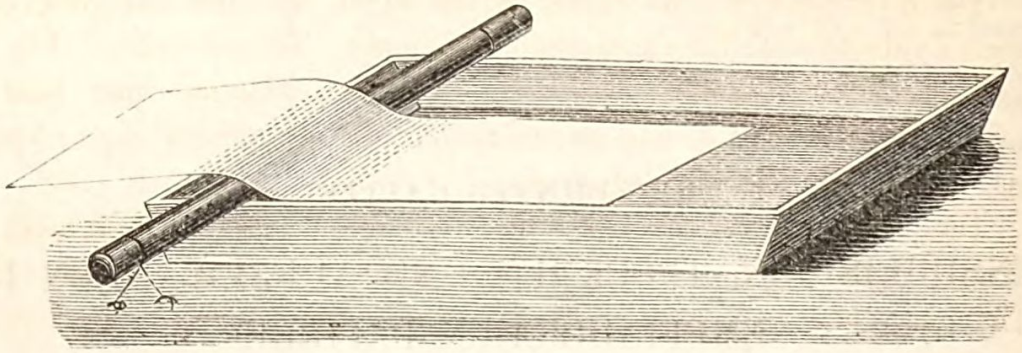


Fig. 14. Abstreifen des gesilberten Papieres.

einer Ecke langsam auf, sieht nach und entfernt etwa vorhandene Luftbläschen durch Auf- und Niedersenken oder Berühren mit einem Hornspatel. Auf die Rückseite des Papieres darf kein Silberbad kommen.

Das Albumin-Papier bleibt ungefähr 1—5 Minuten auf dem Silberbade. — H. W. Vogel silbert im Sommer 1 Minute, im Winter 1½ Minuten; Liesegang lässt einfach albuminirtes Papier 3 Minuten, doppelt albuminirtes 5 Minuten lang schwimmen. Bei zu langem Schwimmen auf dem Silberbade dringen die Chemikalien zu tief in die Schichte ein und dann entsteht das Bild mehr im Innern, was dessen Brillanz abträglich ist. Bei feuchtem Wetter kann die Schwimmdauer abgekürzt werden, während sehr trockene Papiere die Flüssigkeit schwieriger annehmen.

Fig. 15. Pincette.

Das sensibilisirte Papier wird langsam vom Silberbade abgehoben, damit möglichst wenig davon mechanisch hängen

Fig. 16.

Fig. 17.

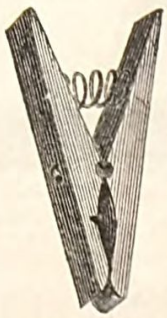


Fig. 18.

Fig. 19.

Klammern zum Aufhängen des Papieres.

bleibt. Man kann an der einen Seite der Tasse ein Glaslineal auflegen und das Papier darüber ziehen, damit der Ueberschuss der Flüssigkeit abgestreift wird, oder einen Glasstab nach Fig. 14 anbringen, dessen Enden mit Schnüren umschlungen und an der Tischplatte angeheftet sind. Dadurch wird der Verlust an Silberbad durch

Abtropfen von den zum Trocknen aufgehängten Papieren erheblich vermindert.

Man kann hierbei Horn- oder Buchsbaum-Pincetten von der in Fig. 15 abgebildeten Form verwenden.

Die Klammern, um Papier aufzuhängen, bestehen aus zwei, durch einen Kautschukstreifen zusammengehaltenen Holzstückchen (Fig. 16). Wenn sie schwere Papierblätter tragen sollen, nimmt man statt des Kautschuks eine Feder und dann zeigen die Klammern das Aussehen von Fig. 17, 18 oder 19.

Die sensibilisirten Papiere werden mittels dieser Klammern auf Schnüren aufgehängt. Kleine Papiere kann man nur an einer Ecke aufhängen (Fig. 20), besser ist es jedoch (namentlich bei grösserem

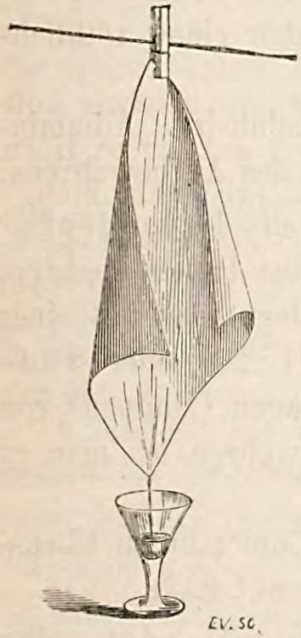


Fig. 20.

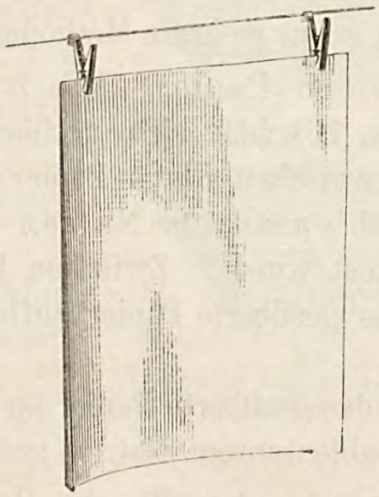


Fig. 21.

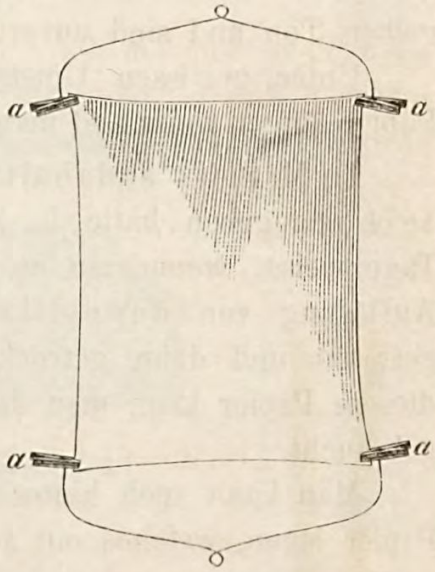


Fig. 22.

Aufhängen des gesilberten Papieres.

Formate) das Papier an zwei Ecken zu befestigen (Fig. 21), weil es nicht so leicht ausreisst und beim Trocknen sich nicht so sehr rollt[1]), oder man spannt das Papier mittels einer Draht-Feder nach Fig. 22.

Um das abtropfende Silberbad nicht zu verlieren, stellt man unter den Bogen ein Gläschen oder eine Steingutschale. An die Abtropfecke drückt man ein Stückchen Fliess-Papier, welches das Abtröpfeln erleichtert.

Das Papier trocknet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Es soll stets völlig trocken sein, bevor man es verwendet; nasse Stellen bewirken das Entstehen brauner Flecken am Negativ, welche es verderben.

---

1) Man kann das oberflächlich trocken gewordene Papier an zwei entgegengesetzten Seiten (mit der Albuminschicht nach aussen) zusammenbiegen und in einem entzweigeschnittenen cylinderartigen Holzstück einklemmen; es trocknet dann ohne zu rollen. Haynes gab eine solche Vorrichtung an (mit Figur: Phot. News. 1884. S. 368).

Bei kalter Witterung langsam getrocknetes Papier zeigt oft eine todte Oberfläche; günstig wirkt unter diesen Umständen Erwärmen des Locales oder man erwärmt eine eiserne Platte mit Gasflammen und stellt diese Wärmevorrichtung unter die Papiere[2]).

II. Aufbewahrung des sensibilisirten Papieres. — Herstellung von Dauerpapier.

Das auf dem gewöhnlichen neutralen Silberbade sensibilisirte Albumin-Papier hält sich nur kurze Zeit weiss und soll am selben Tage verwendet werden. Im Winter halten sich gute Papiersorten 2—3 Tage, im Sommer aber noch kürzer. Sie fangen dann an gelblich zu werden, später werden sie braun.

Die vergilbten gesilberten Albumin-Papiere verlieren nach dem Fixiren die gelbliche Färbung, wenn das Vergilben noch nicht weit vorgeschritten war, stärker vergilbte Papiere behalten aber einen röthlichgelben Ton und sind unverwendbar.

Unter gewissen Umständen hält sich das sensibilisirte Albumin-Papier länger weiss und man kennt mehrere Methoden des Aufbewahrens:

1. Mittels sodahältigem Papier. Wie bereits Leyendecker 1871 angegeben hatte (s. S. 16) hält sich gesilbertes Papier mehrere Tage weiss, wenn man es zwischen Fliess-Papier legt, das mit einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron (1 : 20) oder Soda getränkt und dann getrocknet wurde. Zwischen Lagen (Mappen) von diesem Papier kann man das gesilberte Papier aufbewahren bis man es gebraucht.

Man kann auch hinter das gesilberte Papier im Copirrahmen Fliess-Papier legen, welches mit kohlensaurem Natron getränkt ist[3]).

2. Auch Wachsleinwand oder Wachs-Papier[4]) oder völlig im Lichte geschwärzte gesilberte Albumin-Papiere (C. Wrabetz) wirken auf die Haltbarkeit des sensibilisirten Papieres günstig; wahrscheinlich durch Abhaltung der Feuchtigkeit.

3. Aufbewahrung in luftdichten Büchsen.

In gut verschlossenen Büchsen hält sich das gesilberte Papier besser als an freier Luft[5]). Noch viel besser hält es sich in verschlossenen Gefässen mit völlig getrockneter Luft. Dies gab zur Con-

3) Webster, Phot. Archiv. 1874. S. 27. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 20. H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 362.

4) Grasshoff, Phot. Archiv. 1871. S. 184.

5) Nach Fleury-Hermagis soll etwas Citronenöl (auf Baumwolle) das in einer luftdicht schliessenden Büchse befindliche gesilberte Albumin-Papier conserviren (Phot. Corresp. 1876. S. 56.)

2) Heigway, Phot. Archiv. 1882. S. 25; aus Brit. Journ. of Phot.

struction von Trockenbüchsen Veranlassung. Es wird in völlig genau schliessenden Büchsen (aus Zinkblech) Chlorcalcium oder eine andere die Feuchtigkeit anziehende Substanz gebracht und darin das gesilberte Papier aufbewahrt. Fig. 23 zeigt die Trockenbüchse von Davanne und Girard[6]).

Am Boden der Büchse befindet sich eine Porcellanschale mit viel trockenem Chlorcalcium. In der Mitte der Büchse befindet sich ein Rand, der ein Metallnetz trägt, auf welchem die Papiere liegen. Das Chlorcalcium erhält die Luft vollkommen trocken.

Für reisende Photographen können wir die Cylinderbüchse von Marion (Fig. 24) empfehlen. Sie besteht aus einem Zinkcylinder (*AB*) mit Deckel, worin sich ein Drahtnetzcylinder (*DE*) mit Chlorcalcium befindet. Um den Trockencylinder (*DE*) wickelt man zuerst ein Blatt Lösch-Papier und dann die empfindlichen Papiere. Nun wird der Deckel aufgesetzt und schliesslich, um den Verschluss noch vollständiger zu machen, ein platter Kautschukring, *C*, um die Fuge des Deckels gelegt.

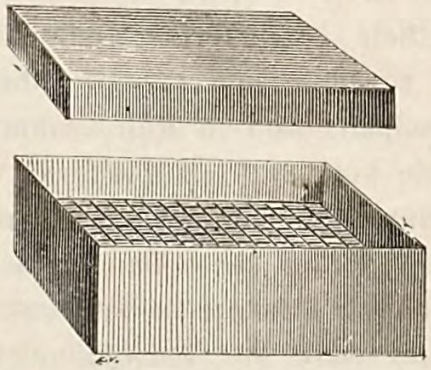


Fig. 23.
Apparat zum Aufbewahren der empfindlichen Papiere.

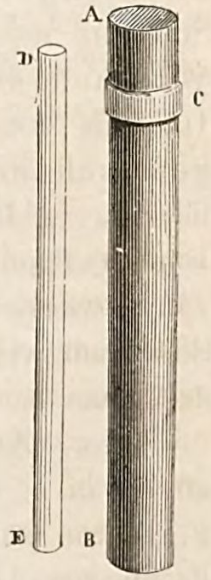


Fig. 24.
Cylinderbüchse von Marion.

Damit das Chlorür keine Feuchtigkeit anziehe, muss man den Deckel rasch öffnen und schliessen; wenn es aber feucht geworden ist, trockne man dasselbe in einem mässig warmen Ofen, weil eine zu grosse Hitze dem Drahtnetze des Cylinders schaden würde.

Durch den Kautschukring ist der Verschluss dieses Apparates besser als bei der oben erwähnten viereckigen Büchse; deshalb pflegt sich das empfindliche Papier ein Jahr, und länger darin zu halten.

Beschickt man die Trockenbüchse mit gebranntem Kalk, so hat man darauf zu sehen, dass die feinen Kalktheilchen sich nicht zwischen den Papieren verbreiten[7]).

Die gesilberten Albumin-Papiere halten sich in der völlig trockenen Luft wohl sehr lange. Die Schichte wird aber durch das starke Austrocknen hornartig, es copirt

---

6) Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 130. Traité de Phot. 1880. S. 242.
7) Spiller, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 189.

langsam, gibt keine kräftigen Bilder und tont schlecht im Goldbade. Ist dieser Fall eingetreten, so legt man das Papier vor der Verwendung eine Stunde an einen feuchten Ort oder setzt es durch einige Minuten warmen Wasserdämpfen aus[8]).

III. Herstellung von haltbarem gesilberten Albumin-Papier (Dauer-Papier).

In mehrfacher Hinsicht erscheint die Verwendung haltbarer gesilberter Albumin-Papiere besonders für kleinere Ateliers von Vortheil, weil die Arbeit des Copirens durch das tägliche frische Sensibilisiren von Papier keine Verzögerung erleidet und etwaiger Ueberschuss an empfindlichen Papier nicht verdirbt. Für dichte Matrizen, welche langsam (mehrere Tage) copiren, bringen „Dauer-Papiere" wesentlichen Nutzen.

Das gesilberte Albumin-Papier vergilbt in wenigen Tagen infolge der Einwirkung des überschüssigen Silbernitrates auf die organische Substanz des Papieres. Wird der Silbernitratüberschuss durch Waschen entfernt, so wird die Selbstzersetzung des Papieres im Dunkeln wesentlich verringert. Darauf beruht die Herstellung der gewaschenen sensibilisirten Papiere; diese müssen mit einem Sensibilisator, z. B. salpetrigsaurem Kali, Ammoniak etc. zusammengebracht werden, damit sie kräftige Copien liefern. Andererseits wirkt der Zusatz von gewissen Säuren (s. S. 79) oder anderen Substanzen (s. S. 80) zum Silberbade verzögernd auf die Bräunung der Papiere, welche dann (ohne dass man das Silbersalz auszuwaschen braucht) längere Zeit haltbar sind.

Ohne Zweifel wäre die Verwendung der „Dauer-Papiere" schon allgemein in die Praxis übergegangen, wenn immer die Brillanz und der Farbenton nach dem Vergolden ebenso sicher, wie mit gewöhnlichem gesilberten Albumin-Papier zu erreichen wäre. Die „Dauer-Papiere" gewinnen jedoch allmälig an Verbreitung.

1. Gewaschenes gesilbertes Albumin-Papier mit salpetrigsaurem Kali. Diese von Abney vorgeschlagene Methode[9]) besteht in folgendem: Das auf einem normalen Silberbade sensibilisirte Papier bringt man der Reihe nach in 3 Tassen mit destillirtem Wasser. Das Papier wird dann aufgehängt bis es abgetropft ist und dann mit der Rückseite auf einem Bade von 1 Theil salpetrigsaurem Kali in 20 Theilen Wasser schwimmen gelassen und getrocknet. Man rollt das Papier mit der Eiweissschichte nach aussen auf einen Holzstab und legt schliesslich ein Schutzblatt von Fliess-Papier, getränkt mit salpetrigsaurem Kali,

8) Mende, Phot. Archiv. 1860. S. 51. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 205. Spiller, Moniteur de la Phot. 1879. No. 7. Bullet. Assoc. de Phot. Bd. 6, S. 30.

9) Robinson und Abney, The art and practice of silver printing. 1881. S. 34. Pizzighelli, Handb. d. Phot. 1886. S. 345.

herum. Das Papier wird in der auf S. 93, Fig. 24, beschrieben Zinkbüchse aufbewahrt (ohne Anwendung von Chlorcalcium). Kräftige Negative geben auf diesem Papiere die schönsten Bilder, bei weniger kräftigen empfiehlt sich zur Vermehrung der Brillanz Räuchern mit Ammoniak.

2. Ausgewaschenes gesilbertes Albumin-Papier (s. S. 16). Man macht das Papier wie gewöhnlich auf einem Silberbade empfindlich, und wäscht es in destillirtem Wasser 3—4 mal aus. Hierauf wird es getrocknet; es hält sicht Monate lang brauchbar muss aber, ehe es zum Copiren verwendet wird, mit Ammoniak geräuchert werden. welches als Sensibilisator dient. Je kräftiger man die Pressbauschen räuchert, desto brillanter fallen die Copien aus. Ausser der langen Haltbarkeit haben die gewaschenen Papiere den Vortheil, dass man den Vergoldungsprocess mehrere Tage hinausschieben kann, ohne einen Nachtheil befürchten zu müssen[10]). Als Goldbad empfiehlt Haugk: 0,24 g Goldsalz (Chlorgoldnatrium), 0,24 g weisse Magnesia, 300—360 g Wasser.

3. Papier mit Citronensäure, Weinsäure etc. Ein Gehalt des gesilberten Papieres an Citronensäure, Weinsäure und anderen Säuren macht es haltbarer. Am gebräuchlichsten ist ein Zusatz von Citronensäure[11]) nach Ost (s. S. 15). Man löst 1 Theil Silbernitrat, 12 Theile Wasser, 1 Theil Citronensäure und 1 Theil Alkohol. Die Flüssigkeit trübt sich meistens durch Ausscheidung von schwer löslichem citronensaurem Silber und soll filtrirt werden[12]). Darauf gesilbertes Albumin-Papier hält sich 3—4 Wochen lang. Weinsäure[13]), Oxalsäure[14]) wirken ähnlich.

---

10) Haugk, Repetitorium der practischen Phot. 1875. S. 59. Er bemerkt, dass dieser Process sich nur für Papiere eignet, deren Albuminschicht etwas hornartig geworden ist. Frisch albuminirtes Papier legt Haugk 6—8 Stunden auf einen geheizten Ofen, ohne es zu versengen. Vergl. ferner: Phot. Archiv. 1870. S. 18 u. 286; 1871. S. 31, 61, 322 u. 343. Deutsche Phot. Zeitung. 1884. S. 192. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 134.

11) Bereits Ponting gab 1863 an, dass ein Zusatz von 0,1 Proc. Citronensäure zum Positivsilberbad das freiwillige Gelbwerden der gesilberten Papiere hindert (Ponting, Phot. Schwierigkeiten. 1863. S. 52).

12) Man kann auch durch Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure den Niederschlag des citronensauren Silbers auflösen wie z. B. Kleffel, Handbuch der Phot. 1880 und Blanchard, Phot. Mitth. 1879. Bd. 15, S. 318, empfehlen. Die Papiere vergolden sich aber dann schwer.

13) Carey Lea löste 1 Theil Weinsäure, 24 Theile Silbernitrat und 200 Theile Wasser (Phot. Archiv. 1871. S. 194).

14) Newton lässt das gesilberte noch feuchte Papier mit der Rückseite auf einer 1 proc. Oxalsäurelösung schwimmen und trocknet es dann (Phot. Archiv. 1872. S. 210).

Auch Mischungen von Weinsäure und Citronensäure wurden empfohlen[15]).

Da die Papiere, welche auf einem mit Citronensäure gemischten Silbernitratbade gesilbert sind, ziemlich schlecht und langsam sich vergolden, so empfahl G. Willis[16]) eine geringe Aenderung der Methode, welche günstigere Resultate gibt. Das Albumin-Papier wird auf einem Silberbade 1 : 10 gesilbert, zum Trocknen aufgehängt bis es oberflächlich trocken ist; dann trocknet man die Ränder mit Lösch-Papier ab und lässt es mit der Rückseite (nicht albuminirte Seite) 10 Secunden lang auf Citronensäure-Lösung (1 : 15) schwimmen; dann trocknet man. Es hält sich 2—3 Monate lang. Man kann auch die trockenen Papiere auf der Rückseite mit einem Schwamm mit Citronensäure bestreichen. Solches Papier copirt gut und vergoldet sich weniger schwierig.

Nach D. Stolze[17]) silbert man 4 Minuten lang auf einem Silberbade 1 : 10, zieht über einen Glasstab, legt das Papier mit der Rückseite auf citronensaures Kali 1 : 30 (4 Min.), taucht einige Minuten in reines Wasser und trocknet. (Mit Rhodangoldbad.)

Oder man lässt das noch feuchte, frisch gesilberte Papier auf einer Lösung von 30 Theilen Gummiarabic, 1000 Theilen Wasser, 20 g Citronensäure, 20 Theilen Weinsäure und 20 Theilen Salzsäure mit der Rückseite durch 5 Min. schwimmen[18]). — Nach Newton soll ein ebenso angewendetes Bad von verdünnter Salzsäure (2 proc.) allein, haltbarer Copir-Papier liefern, und hierzu eine Mischung von Chlorgoldlösung mit Brechweinstein als Tonbad dienen[19]).

Es ist sehr zu empfehlen, das citronensaure Dauer-Papier vor dem Copiren mit Ammoniak zu räuchern, worauf es rascher copirt und sich besser vergoldet. Immerhin bietet das Tonen dieser Copien im Goldbade mehr Schwierigkeiten als bei gewöhnlichen (auf neutralen Bädern gesilberten) Papieren. Man muss die Papiere zuvor gut mit Wasser waschen und starke alkalische Goldbäder benutzen.

Das Goldbad mit Borax (s. u.), jenes mit Chlorkalk nach Grasshoff (s. u.) und andere Goldbäder sind für solches Papier brauchbar.

Liesegang[20]) empfiehlt citronensaures Silber-Papier nach dem Copiren gut zu waschen und in das letzte Waschwasser ungefähr 5 Proc. Kochsalz zu geben. Als Goldbad dient: A. 1 Theil Chlorgold in 1000 Theilen Wasser; B. 10 Theile Borax, 40 Theilen wolfromsaurem Natron, 1000 Theile Wasser. Drei Stunden vor dem Gebrauch mischt man A. und B. zu gleichen Theilen.

---

15) Nach Haugk löst man $^1/_2$ Theil Weinsäure, 1 Theil Citronensäure, 3 Theile Silbernitrat und 32 Theile Wasser (Phot. Archiv. 1873. S. 221.

16) Phot. Mitth. Bd. 16, S. 135.

17) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 12. Yearbook of Photogr. for 1886. S. 200.

18) Phot. Times. 1884. S. 241.

19) Phot. Corresp. 1875. S. 38.

20) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 51.

VIERZEHNTES CAPITEL.

RÄUCHERN MIT AMMONIAK.

Wenn man trockenes gesilbertes Albumin-Papier durch einige Minuten den Dämpfen von Ammoniak aussetzt, so wird dieses absorbirt und bewirkt, dass das Papier rascher und brillanter copirt und die Abdrücke leichter im Goldbade tonen.

Diese Operation ist nicht nothwendig und wird nicht häufig in der photographischen Praxis angewendet, da Albumin-Papier, welches mit starken (10 bis 12 proc.) Silberbädern sensibilisirt wurde, auch ohne diese Operation schöne Copien gibt. Wenn auch das Räuchern nicht für jedes Negativ vortheilhaft sein mag (weil es sehr kräftige Copien liefert), so trägt es doch in den meisten Fällen zur Schönheit des Abdruckes bei. Die Ammoniakräucherung ist besonders in Ammerika gebräuchlich.

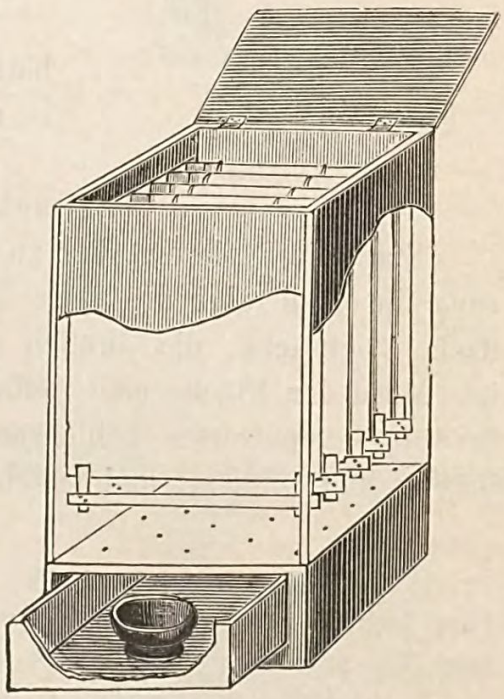


Fig. 25.
Kasten zum Räuchern mit Ammoniak.

Wendet man silberarme „sparsame Silberbäder“ oder gewaschenes sensibilisirtes Albumin-Papier an, so wirkt die Ammoniakräucherung stets sehr günstig, da ohne dieselbe die Abdrücke grau werden und die Schwärzen im Lichte sich nicht „metallisiren“, während sie nach dem Räuchern sehr brillante Drucke geben.

1. Räucherkasten. Man bedient sich einer Holzkiste mit gut schliessendem Deckel (Fig. 25). Etwa 15 cm über dem Boden befestigt

man ein durchlöchertes Brett; darunter befindet sich eine Schublade, welche eine Porcellanschale enthält. In diese giesst man flüssiges Ammoniak (Salmiakgeist) oder legt Stückchen von kohlensaurem Ammoniak, welches ähnlich wirkt, aber den Vortheil hat, trockene Ammoniakdämpfe zu entwickeln [1]). Das Papier muss vor dem Räuchern ganz trocken sein; in diesem Zustande rollt es sich gerne zusammen, deshalb hängt man an das untere Ende ein leichtes Holzstäbchen, das an zwei Holzklammern festgestiftet ist (Fig. 26). Oben in dem Kasten sind mehrere Querleisten befestigt, vielleicht 8 cm von einander entfernt, an denen man die Papiere befestigt [1]). Das völlig trockene gesilberte Papier wird durch ungefähr 5 Minuten in dem geschlossenen Kasten mit Ammoniak geräuchert. Ist das Albumin-Papier auf einem sauren Silberbade sensibilisirt, so kann man durch längere Zeit einwirken lassen (10 Minuten).

Das gesilberte Albumin-Papier muss so lange den Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden, dass es beim Copiren einen reichen Purpurton annimmt; sieht das Bild im Copirrahmen roth oder chokoladebraun aus, so ist es den Ammoniakdämpfen nicht lange genug ausgesetzt gewesen [2]).

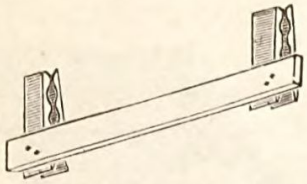


Fig. 26. Holzklammern.

Das mit Ammoniak geräucherte Papier hält sich nicht lange und wird rascher gelb; es muss bald verwendet werden.

2. Räuchern mit ammoniakalischen Einlagen im Copirrahmen.

Statt die Papiere vorher zu räuchern benutzt H. W. Vogel Räucherung im Copirrahmen [3]). Er legt hinter die zu räuchernden Papiere flache Tuchsäcke, die ähnlich einem Bettsack construirt sind, d. h. in der Mitte der Fläche eine Oeffnung haben. In diese Säcke streut man frisches gepulvertes kohlensaures Ammoniak, vertheilt dieses gleichmässig und schliesst und belichtet die Rahmen wie gewöhnlich.

---

1) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 23. Pizzighelli, Eder's Jahrbuch für Phot. 1887. S. 198. Hearn übergiesst das kohlensaure Ammoniak mit etwas Salmiakgeist (The practical printer 1878. S 36).

2) Die Dauer der Räucherung ist sehr wichtig, denn ein Zuviel bewirkt gerade das Gegentheil der erwähnten guten Eigenschaften. Das getrocknete gesilberte Albumin-Papier darf den Dämpfen des flüssigen Ammoniaks, wie sie sich in offenen Gefässen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von 17 Grad C. von selbst entwickeln, in einer Entfernung von circa 3 Zoll nicht länger als höchstens einige Minuten ausgesetzt werden, sonst beginnt die Zersetzung des Silberalbuminates auch im Dunklen. (Schnauss, Phot. Archiv. 1869. S. 347.)

3) Vogel, Lehrb. der Phot 1878. S. 397.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

DAS COPIREN.

I. Das Copir-Atelier.

Zum Copir-Atelier kann ein Glashaus dienen, ähnlich wie wir es im I. Bande dieses Werkes für Negativaufnahmen beschrieben haben; die Dimensionen richten sich hauptsächlich nach speciellen Bedürfnissen. Es soll dafür gesorgt sein, dass die Rahmen nicht nur an der Seite einer verticalen Glaswand aufgestellt werden können, sondern es soll auch möglich sein, die horizontal liegenden Copirrahmen dem Lichte auszusetzen. Man kann ein breites Fenster sehr gut zum Copiren einrichten, wenn man eine Glaswand AC (Fig. 27) schräge nach aussen zu befestigt und einen Tisch derartig anbringt, dass die auf einem Rollbrett LBC befindlichen Copirrahmen EF hinausgeschoben werden können. MN stellt den Fussboden dar (Fig. 27). Für viele Zwecke ist der Zutritt von directem Sonnenlicht ins Copir-Atelier erwünscht. In diesem Falle

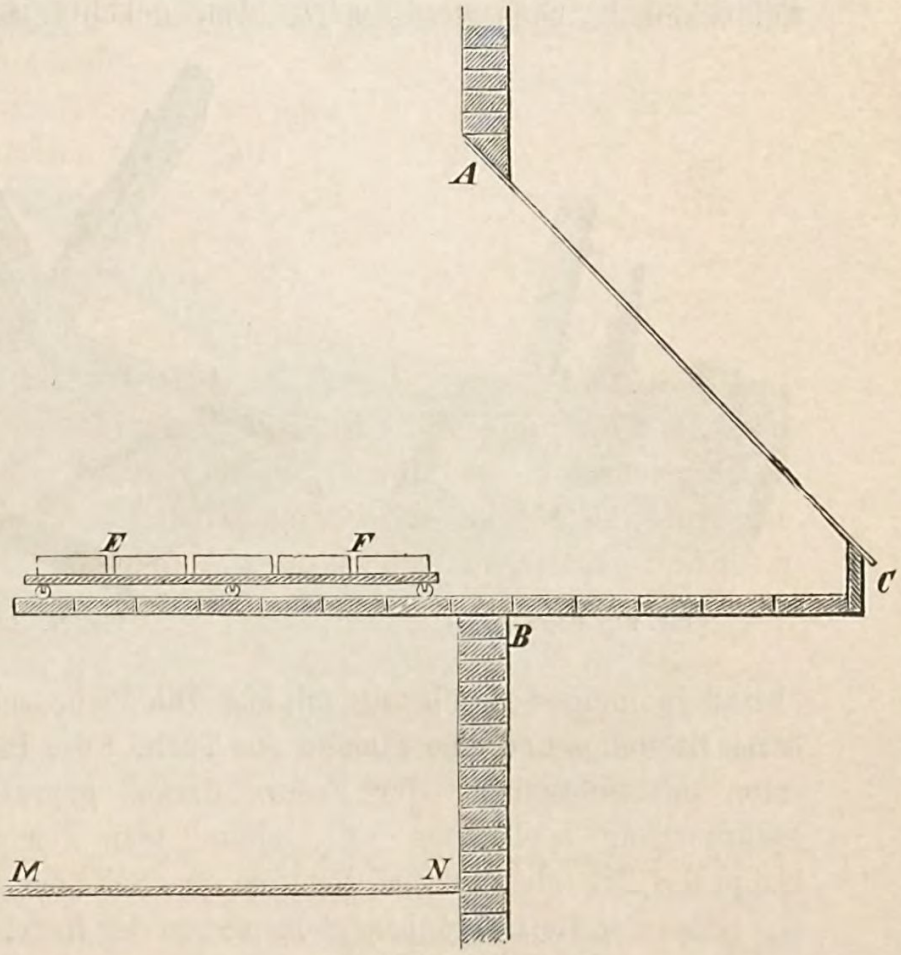


Fig. 27. Copir-Fenster.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

erscheint es practisch, das Copir-Atelier so anzulegen, dass es eine Glaswand nach Osten, die andere nach Westen gerichtet hat, so dass zu jeder Stunde Sonnenlicht von einer Seite Zutritt hat. Die seitliche Glaswand soll breite Fenster besitzen, welche sich nach Innen öffnen lassen, damit das Sonnenlicht unbehindert durch Glas oder Sparren eintreten kann.

II. Der Copirrahmen.

Zum Copiren muss das Negativ (die Matrize) mit dem empfindlichen Papier in engen Contact gebracht werden, damit genaue Abdrücke erzielt werden. Hierzu dienen die sog. „Copir-Rahmen".

Der Copirrahmen ist ein einfacher Holzrahmen mit einer sehr starken Spiegelglasplatte, welche man vor dem Gebrauche von beiden Seiten tüchtig reinigen muss (Fig. 28). Auf diese Glasplatte legt man das Negativ so, dass die Bildseite, worauf das empfindliche Papier zu liegen kommt, nach oben gekehrt ist. Damit das Papier

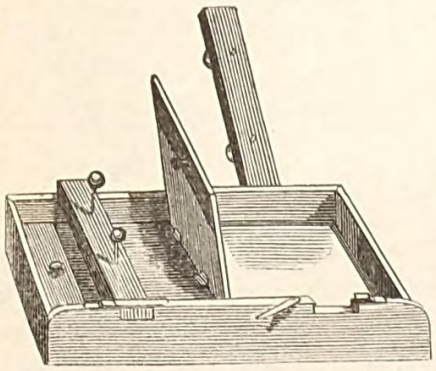


Fig. 28. Copirrahmen

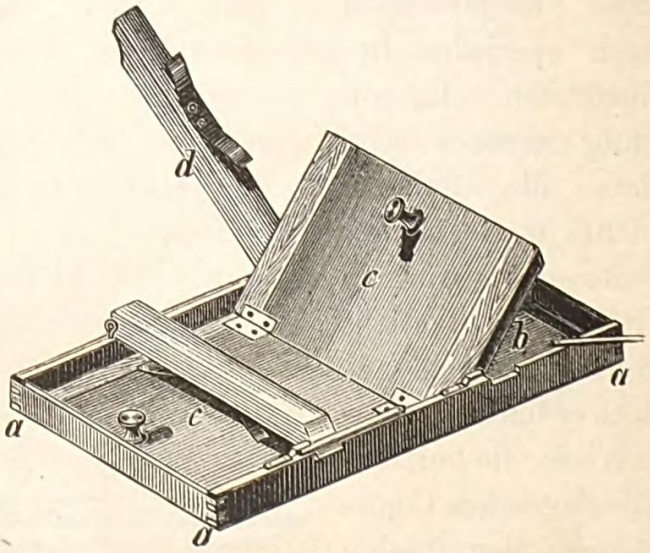


Fig. 29. Copirrahmen.

überall in inniger Berührung mit der Bildfläche sei, wird ein umklappbares Brettchen und eine Einlage aus Tuch, Filz, Papier etc. durch Querstäbe mit Schrauben oder Federn darauf gepresst. Wenn man die Lichtwirkung beobachten will, nimmt man den einen Querstab weg, klappt das Brettchen um und hebt die eine Seite des Papiers auf (Fig. 39).

Statt der Holzschrauben zieht man in der Regel Federn vor (Fig. 29), welche an den Querleisten *d* befestigt werden. Bei kleineren Copirrahmen ist das Brettchen *c* zweitheilig (Fig. 29). Wenn ein solcher Copirrahmen sehr gross ist, bedient man sich eines dreifach gebrochenen Brettchens *HI* (Fig. 30), welches mittels der Leisten *A* und der Federn *a* bei *CCC* festgeklammert wird.

Die Anwendung der Copirrahmen in ihrer gewöhnlichen Form zeigt Fig. 31 bis 39, wobei eine weitere Beschreibung überflüssig ist.

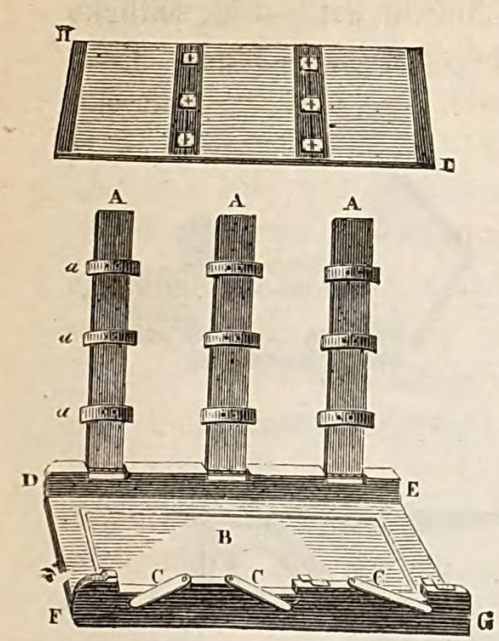


Fig. 30. Copirrahmen.

Eine andere Form eines Copirrahmens ist in Fig. 32 dargestellt. Es ist ein einfacher Holzrahmen $ABCD$, an dessen Brettchen EE sich die Federn o befinden. Das Brettchen ruht auf dem Negativ und dies auf der Spiegelglastafel im Rahmen,

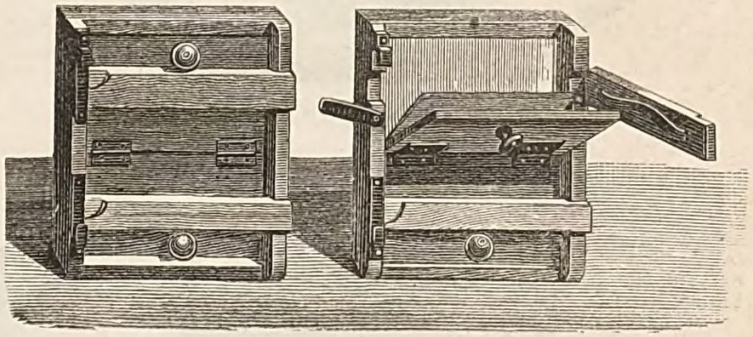


Fig. 31. Copirrahmen.

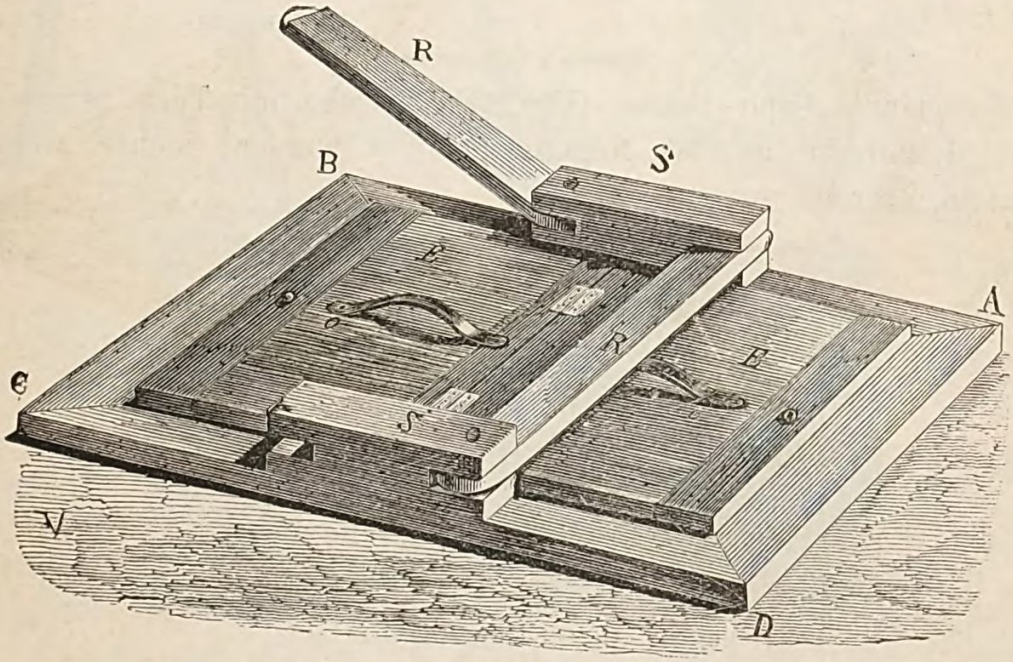


Fig. 32. Copirrahmen.

auf welchem zwei Holzstücke SS befestigt sind, an denen sich die Schliessleisten RR befinden.

Die sogenannten Amerikanischen Copirrahmen von der in Fig. 33 abgebildeten Form werden hauptsächlich für kleinere Platten verwendet und werden ohne Spiegelglas angewendet, indem das Negativ frei in den Rahmen eingelegt und das Papier darübergebracht wird.

Wildner gab dem Copirrahmen die Form von Fig. 35 und 36, wobei die Verwendbarkeit verschiedener Negativ-Formate mit und ohne Anwendung einer Glasplatte erzielt werden soll. Man kann das Negativ bei *ac* festklemmen, wobei man den Rahmen aufklappt und dann bei *d* wieder festklemmt[1]).

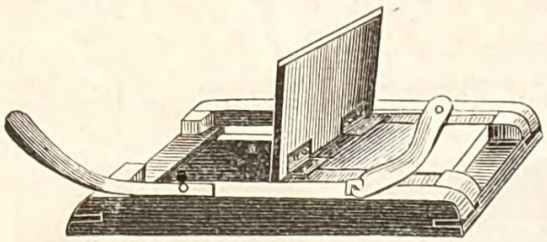


Fig. 33. Amerikanischer Copirrahmen.

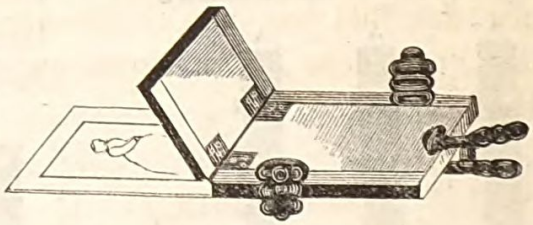


Fig. 34. Copir-Brett.

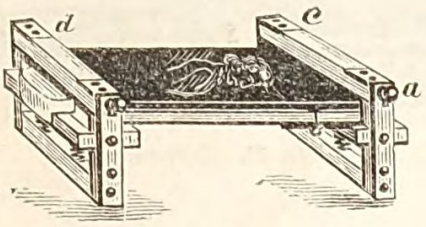


Fig. 35.

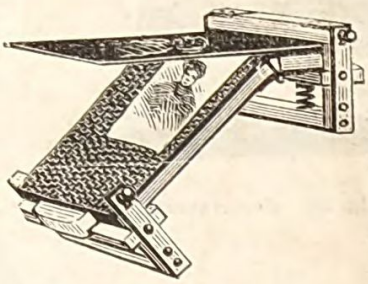


Fig. 36.

Wildner's Copirrahmen.

Sogenannte Copir-Bretter (Fig. 34), welche mit Tuch belegt und mittels Klammern an das Negativ gepresst werden, stehen weniger häufig in Verwendung.

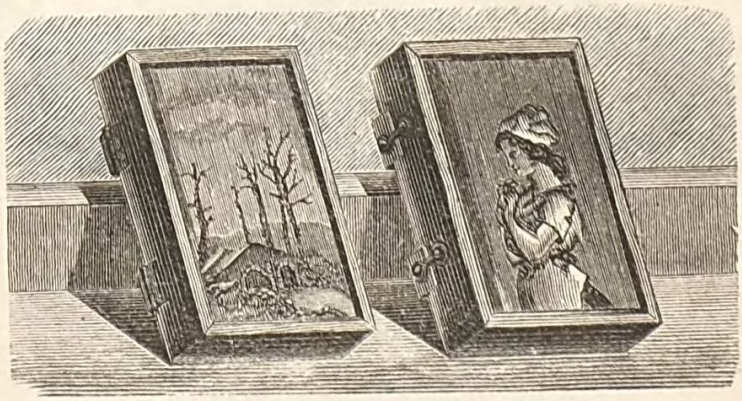


Fig. 37. Aufstellung der Copirrahmen.

Der Copirrahmen kann entweder im Sonnenlichte oder im zerstreuten Lichte (in der Regel in schräger Lage s. Fig. 37) aufgestellt werden. Practische Photographen, welche oft eine sehr grofse Menge von Abdrücken anfertigen müssen, bringen ihre Copirrahmen auf ein Gestell, dessen Neigung sich ändern lässt (Fig. 38), damit das Licht eine Reihe von Copirrahmen senkrecht treffen kann.

1) Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1887, S. 313.

Von Zeit zu Zeit beobachtet man das Fortschreiten des Bildes, worüber ausserdem die über das Negativ vorspringenden Ränder des Papiers eine annähernde Schätzung ermöglichen. Es genügt aber nicht allein, dass im Copirrahmen das Bild hinlänglich kräftig heraustritt, sondern es muss sogar einen sehr dunklen Ton haben, d. h. übercopirt sein, weil es im Fixirungsbade viel von seiner Kraft verliert. Wann also das Bild aus dem Copirrahmen zu nehmen ist, hängt von der Art des Vergoldens und Fixirens ab und kann allein durch Uebung erlernt werden.

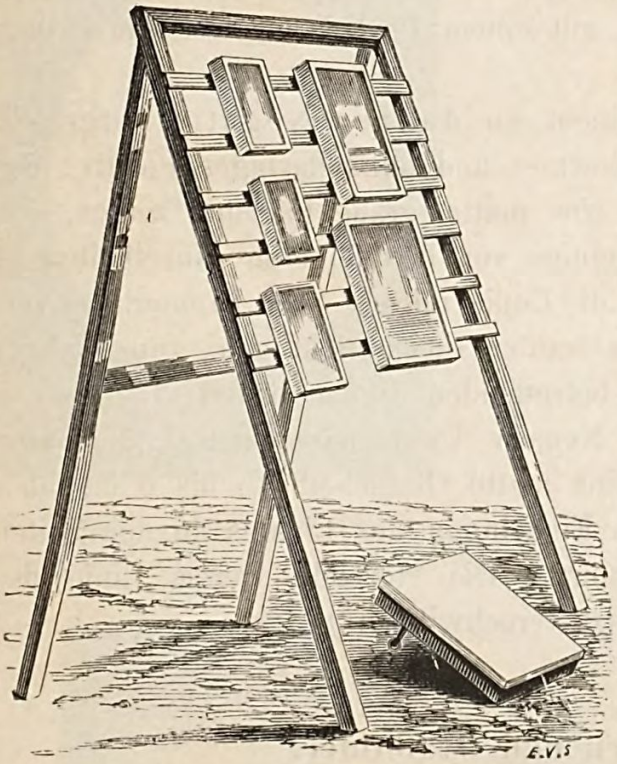


Fig. 38. Copirrahmengestell.

Fig. 39.

Will man im Copirrahmen nachsehen, so hebt man die eine Hälfte des rückwärtigen Brettchens empor und kann nun das Papier emporheben (s. Fig. 39) ohne seine Lage am Negativ zu verrücken.

Nach der Beschaffenheit des Negativs hat man zu bestimmen, ob das Copiren der Matrize im zerstreuten Licht oder im Sonnenlicht geschehen solle. Weiche harmonische Negative, wie sie geübte Photographen herzustellen pflegen, copirt man im zerstreuten Lichte meistens in einem Glassalon, sei es nun, dass man die Copirrahmen horizontal auf Tische legt und das Himmelslicht von oben wirken lässt, oder dass man die Rahmen aufrecht nächst einer Glaswand aufstellt.

Wenn die Matrize intensiv ist, zwischen Licht und Schatten grosse Contraste zeigt und in den Lichtpartien nicht durchsichtig genug ist,

copirt man am besten im Sonnenlicht. Auf diese Art werden die Details im dichteren Theil abgebildet, bevor die Schatten zu tief werden. So z. B. wird man von einem Landschaftsnegative im directen Sonnenlichte mitunter noch eine Zeichnung der Wolken im dichten Himmel erhalten, während man beim Copiren im zerstreuten Lichte nur eine weisse Fläche ohne Wolkenbild erhalten würde.

Schwache (dünne) Negative copirt man hinter mattem Glase, Milchglas[2]) oder einer gesilberten, gewaschenen Jodcollodionplatte[3]) oder hinter grünem Glase[4]); oder man überzieht die Matrize mit Mattlack (s. Band II, S. 187) oder Lack der etwas Drachenblut enthält, oder man überdeckt den Copirrahmen mit einem Deckel aus weissem Papier, wie man in Fig. 38 unten sieht.

Eine Copie, welche von einem zu dünnen Negativ hergestellt ist, gibt niemals ein schönes, warmes und dunkelfarbiges Positiv; das Bild wird trotz den Goldbädern eine matte, graue Färbung zeigen.

Bei Negativen, in welchen einige von den feineren Einzelheiten zu dicht geworden sind, kann man die Copie mittels eines Brennglases verbessern, indem man die Sonnenstrahlen (eben nicht ganz zum wahren Brennpunkt vereinigt!) über die betreffenden Stellen bringt.

Von einem zersprungenen Negativ kann man einen brauchbaren Abdruck erhalten, wenn man eine matte Glasscheibe 5 bis 6 cm über dem Copirrahmen anbringt, das Eindringen des Lichtes an den Seiten abhält und im Sonnenlichte copirt. Die störende weisse Linie des Bruches wird auf diese Weise fast verschwinden[5]).

III. Vignetten und Ovalbilder.

Will man ein Brustbild copiren, welches mit einem weissen Rande scharf begrenzt ist, so legt man eine aus schwarzem Papier geschnittene Maske zwischen Negativ und Papier (Fig. 40). Will man den Rand grau oder schwarz haben, so copirt man das Bild zuerst unter Fig. 41 fertig, deckt auf das Bild den inneren schwarzen ovalen Theil und setzt neuerdings dem Lichte aus, wobei der Rand anläuft.

---

2) Phot. Archiv. 1871. S. 224.

3) Kutscher, ebendaselbst. S. 224.

4) Bereits Lemann (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 182) gab den Nutzen von grünem Glas in diesem Falle an. Er copirte unter diesem in der Sonne, was wohl oft den ganzen Tag in Anspruch nimmt, aber von monotonen Matrizen noch gute Abdrücke gibt.

5) Musgrave, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 155 (aus Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 376).

Um Bilder mit sanft in Weiss verlaufendem Grunde herzustellen, soll sich die Lichtwirkung auf die Mitte des Bildes beschränken. Dadurch entsteht um das Bild herum ein weisser Lichtschein, der oft von sehr angenehmer Wirkung ist, sog. Vignettenbilder. Man legt über das Negativ eine Glasplatte aus gelbem Ueberfangglas, in deren Mitte ein verlaufendes Oval in das Glas ausgeschliffen ist (Fig. 42).

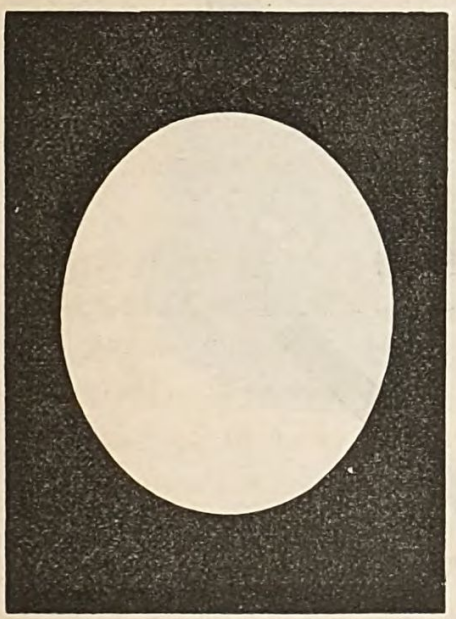


Fig. 40. Elliptisches Modell.

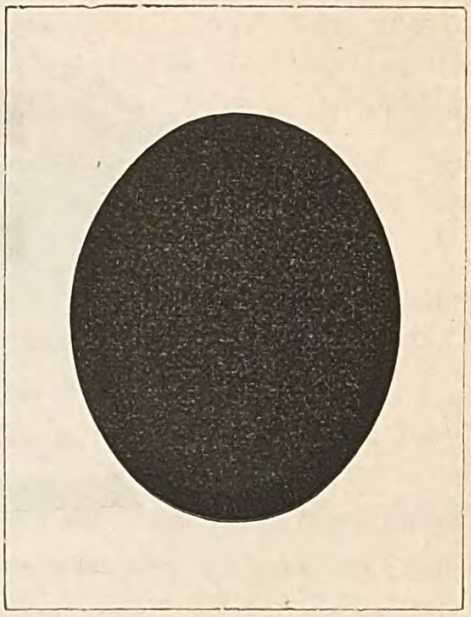


Fig. 41. Elliptisches Modell.

Fig. 42.

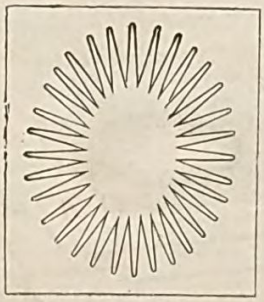


Fig. 43.
Vignetteplatten.

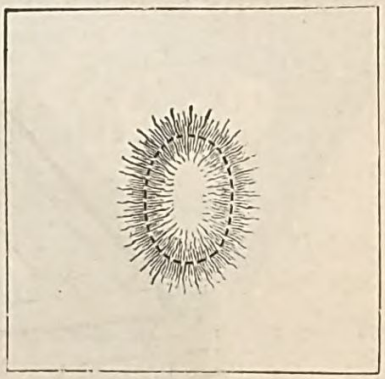


Fig. 44.

Man findet im Handel gelbe Gläser mit weissem Grunde in allen Grössen, sowie auch solche mit gelbem Grunde und weissen Rändern. Diese geben ein Bild auf schwarzem Grunde.

Statt dem gelben Glase mit verlaufendem Oval sind viele andere Vorrichtungen zum „Vignettiren“ im Gebrauch.

Man legt auf den Copirrahmen ein Oval von dickem Papier, in welches ein rundes oder ein gezähntes Oval (Fig. 43) geschnitten ist,

wobei der Rand nun so allmähligen verläuft, je weiter das Oval vom Negativ entfernt ist.

Man kann auch um den Ausschnitt daumenbreit Schwanenflaum oder ausgezupfte Baumwolle aufkleben (Fig. 44).

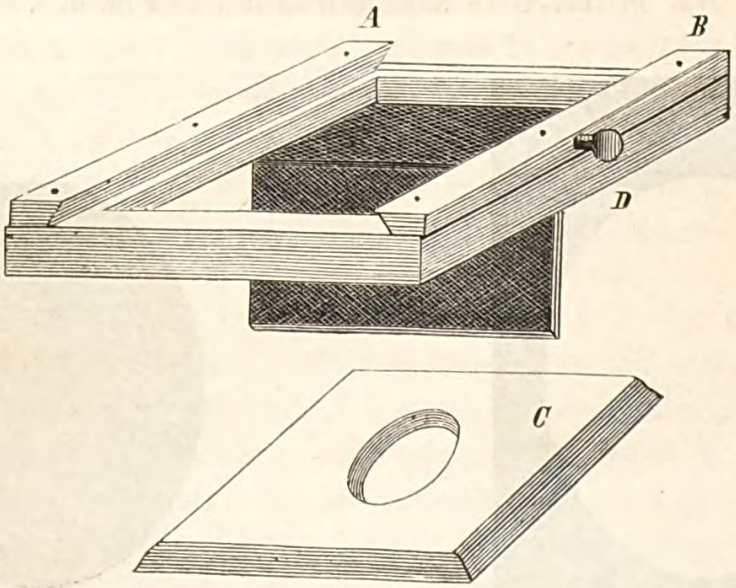


Fig. 45. Vignetten-Vorrichtung.

Nach Liesegang bringt man einen oval ausgeschnittenen Carton ungefähr 8 mm weit vom Negativ an, und klebt über den Ausschnitt feines weisses Seiden-Papier. Grosse Drucke vignettirt man mit Ovalen,

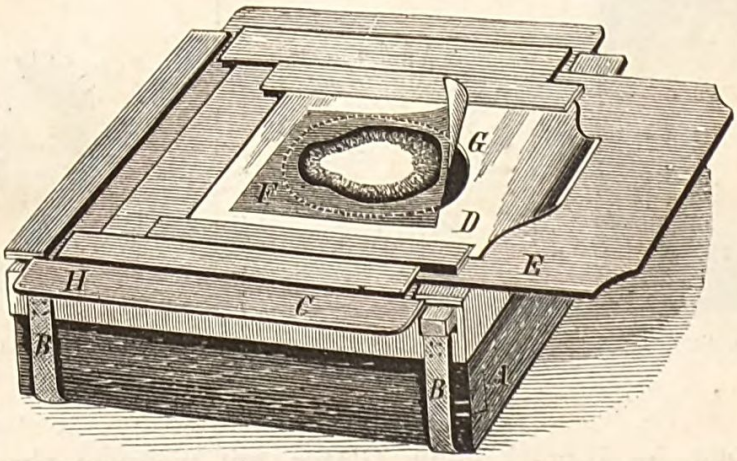


Fig. 46. Singhi's Vignettirrahmen.

welche in Bretter geschnitten sind (je nach der Grösse $^1/_2$ bis 10 cm dick). Der Ausschnitt ist nach innen weiter als nach aussen. Am Copirrahmen werden zwei Holzleisten AB (Fig. 45) befestigt, in welche die Maske C geschoben wird; C wird mit Seiden-Papier bedeckt.

Singhi's Vignettirrahmen[6]) ist in Fig. 46 dargestellt. Auf einen Copirrahmen AA wird mittelst zweier Kautschukbänder BB der ungefähr 2—3 cm starke Rahmen befestigt. Die Platte D mit dem Ausschnitte bei G ist mittels mehrerer in der Figur angedeuteten Rahmen (HC) nach rechts und links, wie oben und unten verschiebbar. Man kann somit den Vignetten-Ausschnitt leicht mit dem Negative in die richtige Lage bringen. Ueberdies kann bei F ein abgetöntes transparentes Vignettir-Papier angebracht werden.

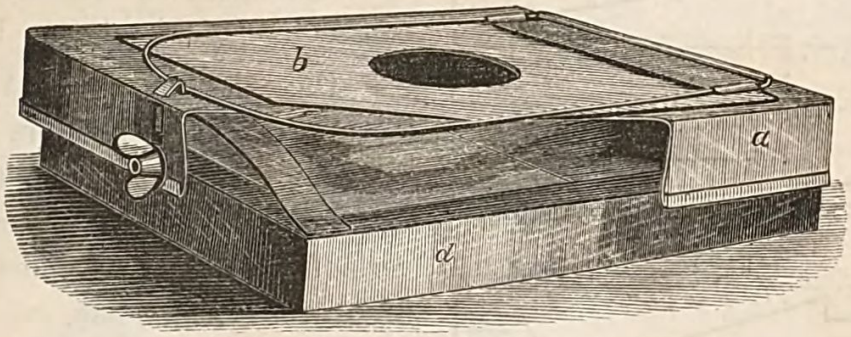


Fig. 47. The Scott-Vignetter.

Eine andere amerikanische Vignettir-Vorrichtung „The Scott-Vignetter" zeigt Fig. 47 und (in zerlegtem Zustande) Fig. 48. Es wird

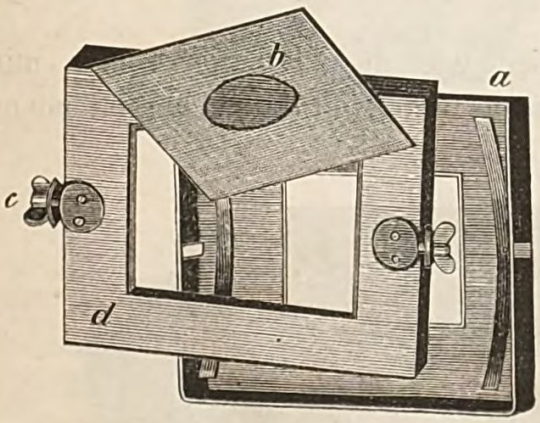


Fig. 48. The Scott-Vignetter.

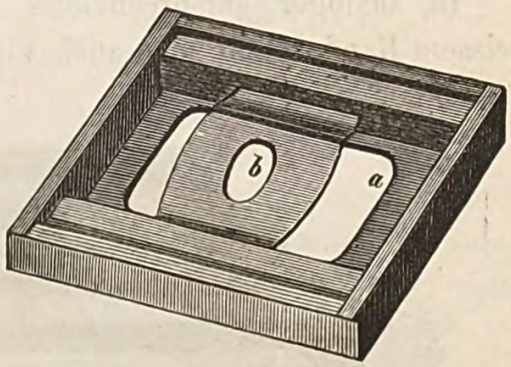


Fig. 49.

ein Blechrahmen a mittels der Schrauben c am Copirrahmen d befestigt und dadurch ein Vignettir-Oval b mehr oder weniger dem Negativ genähert; dadurch entsteht eine mehr oder weniger sanft verlaufende Abtönung. Fig. 48 zeigt den Vignettirrahmen zusammengestellt, wobei die vordere linke Ecke weggeschnitten gedacht ist, um einen Einblick ins Innere zu gewinnen.

Fig. 49 und 50 stellt einen anderen amerikanischen Vignettirer dar: Ueber den Copirrahmen werden die Vignettirmasken aus Blech gelegt

6) Wilson, Photographies. 1881. S. 230.

(für grosse Ovale *a*, für kleine *b*). Sie können in einem Rahmen in verschiedenen Stellungen (parallel oder schräg) gegen die Matrize geneigt werden, wie man besonders aus Fig. 50 ersehen kann. Je nach der Lage und Nähe derselben verläuft die Abtönung in verschiedener Weise.

Einen ähnlichen Zweck verfolgt Mc. Donald's „Metallic Vignetter" von Fig. 51, bei welchem das oval ausgeschnitte Blech *B* in den Nuthenrahmen *C* in verschiedener Lage eingeschoben werden kann. Die Vorrichtung wird mittels Schrauben *D* am Copirrahmen befestigt.

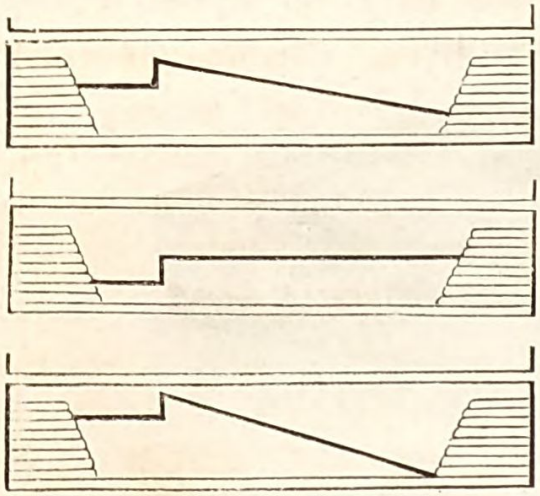


Fig. 50. Todd's Patent-Vignettirer.

Die Rahmen mit Vignettir-Vorrichtung sollen öfters gedreht werden, damit die Lichtwirkung nach allen Seiten hin gleichmässig verläuft. Man verwendet hierzu drehbare Tische[7]) etc.

Vignettirmasken können auch aus mit fettem, bedrucktem, durchscheinendem Papier[8]) (Seiden-Papier mit Vaselin) oder mit photographischen Methoden hergestellt werden.

In analoger entsprechender Weise wie die Vignetten-Bilder mit weissem Rande stellt man auch Vignetten-Bilder mit dunkel verlaufendem Rande her.

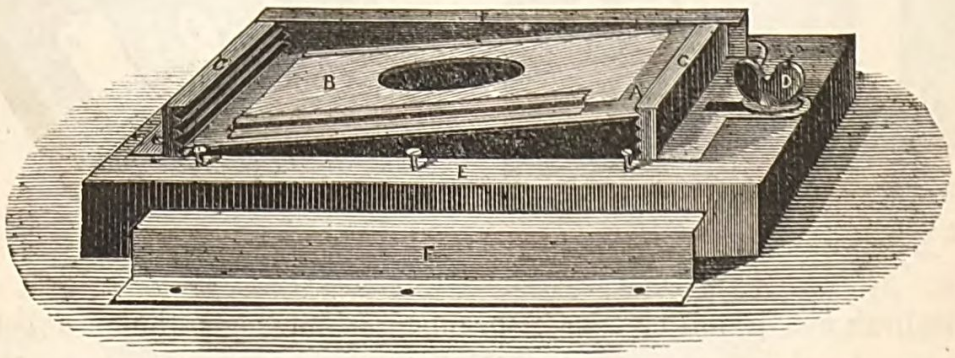


Fig. 51. McDonald's „Metallic Vignetter".

Mezzotint-Bilder mit gemilderter Schärfe, erhält man, wenn man eine dünne Gelatinefolie oder ein Glimmerblatt zwischen Negativ und Papier legt. Die Bilder werden keineswegs vollkommen unscharf, sondern besitzen noch genügende Schärfe. Solche Gelatinefolien erhält

7) Phot. Archiv. 1864. S. 244. Kleffel, Handb. d. Phot. 1880.
8) Stolze, Phot. Wochenbl. 1883. S. 92.

man, wenn man eine Glasplatte mit Ochsengalle bestreicht[9]), trocknet und eine Lösung von 75 Theilen Gelatine, 500 Theilen Wasser und 10 Theilen Glycerin aufgiesst und trocknet. Diese Art des Copirens gibt zarte Halbtöne die jedoch leicht wachsartig erscheinen. — Denselben Halbton-Effect erzielt man, wenn man zwei gleiche ganz dünne Negative übereinander legt und dann copirt[10]).

IV. Das Copiren von mehreren Negativen. Combinationsdruck.

Es kommt zuweilen vor, dass man zu einer Copie mehrere Negative gebraucht, indem man von jedem Negative nur einzelne Theile benutzt, ähnlich wie man beim Steindruck mehrere Platten auf dasselbe Blatt druckt. Arbeiten der Art erfordern grosse Accuratesse und sind oft gar nicht leicht, besonders beim Pigmentdruck (s. u.).

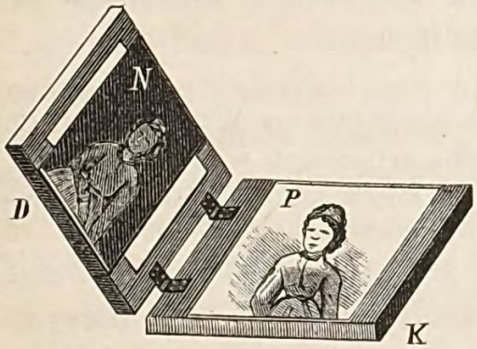


Fig. 52.

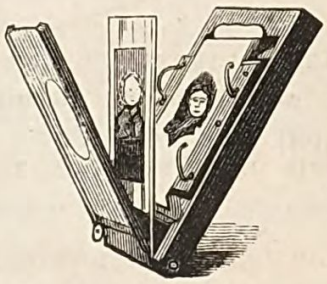


Fig. 53.

Copirrahmen für Combinationsdruck.

Man nimmt dazu einen Rahmen der einen um gute Charniere drehbaren Deckel *D* hat. An diesen wird das Negativ *N* durch Schrauben befestigt. Das Papier *P* befestigt man an dem untern Theil *K* (siehe Fig. 52). Eine andere ähnliche Vorrichtung zeigt Fig. 53.

Will man z. B. ein Porträt mit natürlichem Landschaftshintergrund copiren, so copirt man in obigem Rahmen zuerst das Porträt, indem man auf der Platte alles Uebrige zudeckt. Jetzt legt man das Landschaftsnegativ ein, bei dem es, entgegengesetzt zu dem vorigen, darauf ankommt, den Raum zu decken, den die Figur einnimmt. Zu diesem Zwecke macht man von dem gedeckten Negativ eine Copie, schneidet die Figur recht genau aus, lässt sie am Lichte schwarz werden und legt sie dann mit grosser Accuratesse auf die im Rahmen gemachte

---

9) Oder man reibt das Glas mit Wachs-Terpentinöl ab, giesst Rohcollodion und dann die Gelatinelösung auf.

10) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. — Wilde, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 103.

und noch darin befindliche Copie, so dass die Figur genau gedeckt wird. Damit es sich nicht zu leicht verschiebt, befestigt man die Maske zur Sicherheit am Rande mit ein paar kleinen Gummitupfen. Man hat auch vorgeschlagen, die Rückseite derselben mit Kautschuklösung zu bestreichen. Wenn man dann den Rahmen zumacht, so bleibt die Maske an dem Landschaftsnegativ kleben.

Auf diese Weise kann man sich zwei zusammenpassende Negative herstellen[11]), mittels deren man sich ohne grosse Mühe eine Menge Copien verschaffen kann, indem man mittels des einen die Figur und mittels des andern den Hintergrund copirt. Zusammenpassen muss es immer, ohne dass man nöthig hat nachzusehen, was besonders bei Pigment-Papier wichtig ist. Die Hauptsache ist, dass man die Platten immer genau auf die richtige Stelle legt, was durch Construction des Rahmens leicht ermöglicht ist, doch müssen die betreffenden Negative gleiche Grösse haben. Ist dies nicht der Fall, so muss man sie vorher auf gleich grossen Glasplatten befestigen.

---

11) Ueber Johnston's Methode zum Eincopiren von Wolken mittels Chlorsilbercollodion, welches auf das Gelatine-Negativ aufgegossen wird, wonach das Wolkenbild eincopirt wird, vergl. Srna's Artikel in Eder's Jahrbuch für Photographie. 1887. S. 231.

SECHSZEHNTES CAPITEL.

DAS TONEN (SCHÖNEN) DER BILDER.

Wird das fertige positive Bild direct im Fixirnatron fixirt, so erhält es eine unschöne Farbe, welche zu den meisten Zwecken untauglich ist. Durch verschiedene Processe kann man den unangenehmen fuchsrothen Farbenton in angenehmes Braun bis Purpurschwarz ändern; diesen Vorgang nennt man das „Tonen“ oder „Schönen“ der Bilder. Dies geschieht gegenwärtig allgemein mittels Goldlösungen, indem das Tonen durch „Schwefelung“ der Bilder wegen der schlechteren Farbe und geringeren Haltbarkeit der Bilder aufgegeben wurde[1]).

Das Behandeln mit Platinsalzen[2]) liefert mehr grauschwarze und keine so reichen Farbentöne als Goldlösungen und greift das Bild meistens stärker an[3]).

---

1) Die Schwärzung der Copien durch allmähliche Schwefelung des Bildes geschah in den vierziger Jahren durch alte Fixirnatronbäder oder Zusatz von Silbernitrat zu Fixirnatron (vergl. S. 9); ähnlich schwärzend wirken Fixirnatronlösungen, denen man etwas Essigsäure (z. B. 100 ccm Fixirnatronlösung, 10 Tropfen Essigsäure; Fau, Kreutzer's Jahresbericht. 1856. S. 39) oder Salzsäure zusetzte. Mitunter liess man auf diese Bäder ammoniakalische Fixirnatronbäder folgen, um dem allzuraschen Vergilben der Bilder vorzubeugen.

2) De Caranza in Konstantinopel schlug (1856) zum Schönen der Chlorsilbercopien Platinchlorid vor, er benutzte 2000 ccm Wasser, 1 ccm syrupartiges Chlorplatin und 30 g Salzsäure, worin das Bild blaugrau wird. Hiernach wird es fixirt, wobei es kräftige schwarze Töne erhält.

3) K. Poupat in Paris zog das Natriumplatinchlorid vor, weil das saure Platinsalz bald die Halbtöne des Papierbildes angreift. Er benutzt es entweder allein (in einer Lösung 1 : 1000) vor dem Fixiren oder gemischt mit Fixirnatronlösung. Schönere Töne erhielt er auf Albumin-Papier, indem er das Bild zuerst mit Fixirnatron und dann mit der Mischung von Platinsalz und Fixirnatron behandelte. (La Lumière. 1856. S. 35. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 44.)

Rhodiumchlorid färbt die Bilder fuchsbraun bis dunkelbraun, Chloridium scheint nicht zu tonen[4]).

I. Das Tonen mit Goldsalzen.

Zur Herstellung der Goldbäder benutzt man in der Regel das käufliche Chlorgold; es hat in reinem wasserfreien Zustande die Formel $AuCl_3$, jedoch enthält dasselbe stets Salzsäure, indem sich beim Auflösen von Gold in Königswasser stets Chlorwasserstoff-Goldchlorid ($AuCl_3 + HCl$) bildet, das seine Salzsäure beim Erwärmen nur schwierig abgibt. Es ist eine bräunliche zerfliessliche Masse.

Das Chlorgold bildet mit Chlorkalium, -natrium[5]), -calcium[6]), -cadmium[7]) etc. Doppelsalze, welche gut krystallisiren und sich an feuchter Luft besser halten. Es kommen Chlorgoldkalium ($AuCl_3 \cdot KCl \cdot 2H_2O$), sowie Chlorgoldnatrium ($AuCl_3 \cdot NaCl \cdot 2H_2O$) (= „Goldsalz“) in den Handel[8]).

100 Theile wasserfreies Chlorgold ($AuCl_3$) enthalten so viel Gold als 136 Theile Chlorgoldkalium oder 131 Theile Chlorgoldnatrium. Der Gehalt dieser Salzmengen an metallischen Gold ist gleich 64,9 Theilen.

Damit nicht zu verwechseln ist das Sel d'or von Fordos und Gelis, welches unterschwefligsaures Goldoxydulnatron ($3Na_2S_2O_3 \cdot Au_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$) ist und zu den Schönungsbädern für Papierbilder gegenwärtig nicht mehr verwendet wird. (Es wird auch Fizeau's Salz genannt.)

Auch Goldbromid oder das gut krystallisirende Kaliumgoldbromid[9]) ist für Tonbäder gut verwendbar[10]).

Es ist nicht gleichgültig, ob das Goldbad sauer, neutral oder alkalisch ist. Die verschiedenen Zusätze beeinflussen in hohem Grade die Farbe des Bildes und den Verlauf des Schönens.

Saure Goldbäder aus käuflichem Chlorgold mit oder ohne weiteren Zusatz von Salzsäure[11]), greifen das Bild stark an (schwächen es) und geben rothe Farbentöne. Zusatz von schwächeren Säuren (z. B. (Essigsäure) zu neutralen Goldbädern macht gleichfalls den Ton röther, greift

4) Sellon, Phot. Archiv. 1864. S. 312.

5) Von Fordos eingeführt, s. S. 13.

6) Von Sutton eingeführt, s. S. 14.

7) Phot. Archiv. 1869. S. 55.

8) Das „Goldsalz“ des Handels ist oft eine Mischung von Chlorgold mit Kochsalz von sehr variablem Goldgehalt.

9) E. Krüss, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 174.

10) Schnauss, Phot. Archiv. 1877. S. 89.

11) Ein starkes, saures Goldbad ist z. B. 5 g Chlorgold, 1 l Wasser, einige Tropfen Salzsäure (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç. 1855. S. 100). Es greift die Papierbilder stark an.

aber das Bild weniger an. Die sauren Goldbäder sind die relativ haltbarsten aber wegen der unbeliebten Farbentöne am wenigsten zum Tonen von Albumin-Papier angewendet.

Neutrale Goldbäder geben vortreffliche Farbentöne und arbeiten regelmässig. Sie sind weniger haltbar als die sauren, aber haltbarer als die alkalischen Bäder. Hierher gehört eine neutrale Auflösung von Chlorgoldkalium oder -natrium, sowie mit Kreide neutralisirte Goldlösungen u. s. w.

Alkalische Goldbäder färben die Bilder mehr bläulich-violett als die neutralen Bäder. Sie sind sehr beliebt. Die Haltbarkeit ist gering, indem sie nach dem Mischen sich oft schon nach 1—2 Stunden zersetzen, indem sich Goldoxydul-Kali oder -Natron bildet. Alle durch Alkalien neutralisirten Bäder erleiden diese Aenderung. Ist jedoch kein Alkali im Ueberschuss vorhanden, so behalten sie ihre tonende Kraft viel länger, indem das gebildete Goldoxydulsalz ohne Gegenwart überschüssigen Alkalis reducirbar durch Silber bleibt; nur die Schnelligkeit der Vergoldung ist geringer, was jedoch günstig wirkt. Das Goldoxydulnatron ist aber bei Gegenwart von überschüssigem Alkali so beständig, dass es nicht mehr durch Silber reducirt wird. Daher kommt es, dass solche Bäder nicht mehr tonen, trotzdem sie noch Gold enthalten [12]).

Goldbäder mit Fixirnatron oder Rhodanammonium. Hierher gehört das unterschwefligsaure Goldoxydulnatron (Sel d'or von Fordos und Gelis). Es bildet sich in den Mischungen von Chlorgold mit Fixirnatron und ist in den vor 30 Jahren gebräuchlichen gemischten Gold- und Fixirbädern enthalten. Da hierbei leicht durch beginnende Zersetzung und Schwefelausscheidung eine „Schwefelung" der Silberbilder eintritt, welche den Keim des Vergilbens legt, so ist man von dieser Art der Vergoldung abgekommen (s. S. 23).

Hierher dürfte auch das Rhodan-Goldbad (s. Bd. II, S. 298 und S. 300 und Bd. III, S. 302 und Bd. IV, S. 117), welches sehr günstigt wirkt, einzureihen sein.

II. Normal-Goldlösungen und Goldverbrauch.

Die Lösungen werden mit gewissen Zusätzen in einer Verdünnung 1 auf 1000 bis 2000 Theile benutzt, da stärkere Lösungen zu rasch wirken und das Bild blau machen.

Man stellt in der Regel eine Vorrathslösung (Normallösung) von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldkalium in 50 Theilen Wasser dar.

12) Davanne und Girard, Phot. Archiv. 1864. S. 217. Vogel, Lehrbuch d. Chemie. 1878. S. 340.

Der Goldverbrauch für je einen Bogen Albumin-Papier ist verschieden angegeben. Nach Hughes[13]) und England[14]) kann man im alkalischen Goldbad (mit Soda) 500 Quadratzoll Bilder mit 0,06 g Chlorgold tonen.

Auf einen Bogen (45 × 57 cm) schlagen sich nach Davanne und Girard ungefähr 0,01 g metallisches Gold nieder, ausserdem bleibt eine gewisse Menge Goldlösung an dem Bogen hängen, so dass im Durchschnitte jeder Bogen 0,03 g Chlogold braucht. Alle Verluste eingerechnet muss man aber die doppelte Goldmenge (etwa 0,06 g Chlorgold) per Bogen in Arbeit nehmen. Nach Schaarwächter beträgt der Goldsalzverbrauch per Bogen nur 0,02 g (H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot.), nach Kleffel[15]) aber 0,075 g.

III. Vorschriften zur Herstellung von Tonbädern für Albumin-Papier.

1. Goldbad mit Kreide.

Man nimmt nach Davanne[16]) 1 Theil Chlorgold oder Chlogoldkalium, 1000 Theile Wasser und 4—5 g Kreide oder kohlensauren Kalk, schüttelt und benutzt das Bad 5—6 Stunden nach der Herstellung. H. W. Vogel mischt 3 ccm Chlorgoldkaliumlösung (1 : 50), 200 ccm Wasser und 1 Messerspitze voll Kreide, schüttelt tüchtig 5 Minuten und filtrirt. Liesegang[17]) empfiehlt das Bad 4 Tage reifen zu lassen, das Bad zu 1 Theil Chlorgold auf 3—4000 Theile Wasser zu verdünnen und einige Tropfen gesättigter Chlorcalciumlösung zuzusetzen[18]). Nach dem Gebrauche schüttet man das Goldbad in die Flasche mit Kreide zurück und verstärkt es vor dem neuerlichen Gebrauche mit Chlorgold oder Chlorgoldkalium. Das Bad tont leicht und schön und liefert prächtige purpurbraune Töne. (S. Dr. Heid's Artikel in Eder's Jahrbuch für Phot. für 1888.)

Statt Kreide kann auch kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) benutzt werden[19]) (s. S. 15).

---

13) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 14, S. 58.

14) Phot. Archiv. 1865. S. 144.

15) Lehrbuch d. Phot. 1880. S. 289.

16) Davanne, Phot. Archiv. 1864. Davanne, Chemie photographique. S. 313. Davanne, Progres de la Phot. 1877. S. 88. Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 291. Thiry, Phot. Archiv. 1870. S. 243.

17) Liesegang, Der Silberdruck. 1884.

18) Für Kupferstichton mischt Kleffel 0,2 g Chlorgold, 1 g Chlorkalium, $1^1/_2$ g kohlensauren Kalk und 300 ccm Wasser (a. a. O.).

19) Seeley, Phot. Archiv. 1886. S. 215.

2. Goldbäder mit essigsaurem Natron.

Die Tonbäder mit essigsaurem Natron haben sich eine sehr grosse Beliebtheit erworben. Man bedient sich meistens des geschmolzenen essigsauren Natrons, welches beim Schmelzen eine geringe Zersetzung erleidet und eine alkalische Reaction annimmt und deshalb bewirkt, dass die Bilder im Tonbade eine mehr violette Nuance annehmen (s. S. 113). Wird krystallisirtes essigsaures Natron verwendet, so erhält man keine bläulichen Farbentöne, sondern bräunliche, weil es häufig schwachsauer reagirt; um blauviolette oder purpurschwarze Töne zu erhalten, muss man in diesem Falle noch ein alkalisch reagirendes Salz, z. B. Soda, Borax etc., zusetzen.

Man mischt (für 5 Bogen Albumin-Papier) eine Lösung von 25 Theilen doppelt geschmolzenes essigsaures Natron in 1000 Theilen Wasser mit $^1/_2$ g Chlorgold oder 25 ccm einer Lösung von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldnatrium in 50 Theilen Wasser[20]). Erst nach einem Tage, wenn das Bad wasserklar geworden ist, wird es gebraucht und nach dem Tonen in seine Flasche filtrirt. Man kann das Bad wiederholt gebrauchen und es jedesmal mit Goldlösung verstärken. Manche empfehlen Zusatz von 4 Tropfen gesättigter Kupfervitriollösung auf $1^1/_2$ Liter des Bades (Liesegang).

Monckhoven[21]) zieht das krystallisirte essigsaure Natron wegen seiner grösseren Reinheit vor und fügt zur Erzielung einer alkalischen Reaction etwas doppeltkohlensaures Natron hinzu. Er löst 30 Theile krystallisirtes essigsaures Natron in 2 l Wasser und fügt 50 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) und 1—20 ccm einer Lösung doppeltkohlensaurem Natron (1 : 50) hinzu. 1 ccm gibt röthliche Farben mit geringer Pupurfarbe; je mehr vom kohlensauren Natron man zusetzt, desto blauer wird der Ton.

3. Goldbad mit Borax oder phosphorsaurem Natron.

Goldbäder mit Borax oder phosphorsaurem Natron[22]) geben braunviolette bis bläulich-schwarze Töne (mehr bläulich als das Goldbad mit Kreide oder essigsaurem Natron). Man löst 8 bis 20 g Borax in 1 l gewöhnlichem Wasser und fügt 15 bis 25 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) hinzu. (Phosphorsaures Natron muss mit destillirtem Wasser gelöst

---

20) G. Rother, Wegweiser für den Silbercopisprocess. S. 10. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 116. — Im Sommer kann das Bad mit gleichen Theilen Wasser verdünnt werden. Die Temperatur soll 15—20 Grad C. sein. (Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 248).

21) Traité de Phot. 1880. S. 249.

22) Von Lyte eingeführt (s. S. 12).

werden, da es sich mit hartem Wasser trübt). Das Bad hält sich nur kurze Zeit und muss vor dem Gebrauche frisch angesetzt oder durch Zusatzt von Goldlösung verstärkt werden. Es ist sehr sicher und leicht zu handhaben und wird häufig benutzt.

4. Goldbad mit Soda.

Goldlösungen, welche mit einer geringen Menge von Soda, doppeltkohlensaurem Natron etc. vermischt sind, tonen rasch und energisch. Zuviel Alkali ist hinderlich. Man vermischt eine Lösung von 1 g Chlorgold in 2 l Wasser mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron (1 : 10) bis Lackmus-Papier nicht mehr geröthet wird (z. B. 5 bis 60 Tropfen auf 100 ccm Goldlösung). Das Bad wird verwendet, bis die gelbe Farbe verschwunden ist (nach 10 bis 15 Minuten) und hält sich nur einige Stunden lang[23]).

Das Soda-Goldbad gibt braune oder Sepiatöne, welche im Allgemeinen sonst nur schwierig zu erhalten sind.

Man badet die Abdrücke in reinem Wasser durch 5 Minuten, giesst das Wasser ab und wäscht es abermals 5 Minuten in warmem Wasser (so warm, dass es die Hand noch verträgt). Das Goldbad wird hergestellt aus $^1/_2$ l ebenso warmem Wasser, einem Stückchen Soda und $^1/_{16}$ g Chlorgold für jeden Bogen. Nach 10—20 Min. haben die Copien einen purpurbraunen Ton angenommen, welcher im Fixirnatron in einen schönen Sepiaton übergeht.

Das Tonbad hält sich nicht (die geringste Spur Fixirnatron ist sehr schädlich). Es eignet sich für frisch gesilbertes als haltbares gesilbertes Papier, welches letztere aber doppelt so viel Zeit braucht (Dumont[24]).

5. Goldbad mit Chlorkalk[25]).

Ein Chlorkalkzusatz zum Tonbad (s. S. 13) ist bei vielen Photographen in Gebrauch; seine Wirkung ist die, dass es das Bad alkalischer macht (in Folge der Gegenwart von Aetzkalk) und daher schwärzere Töne liefert. Man stellt das Chlorkalktonbad her, indem man zu dem essigsauren Natronbad 0,03 g Chlorkalktonbad gibt, schüttelt und nach drei Stunden benutzt. Das Bad gibt schwarz-violette Töne.

Grasshoff stellt das Chlorkalktonbad folgendermassen dar:

1000 g destillirtes Wasser,
10 „ essigsaures Natron, doppelt geschmolzen,
$^1/_4$ „ Chlorkalk,
1 „ Chlorgold oder Chlorgoldkalium,

werden gut geschüttelt und frühestens nach einigen Stunden (besser am nächsten Tage) einige schlechte Copien (circa 6 bis 8 Stück in Karten-

23) Liesegang, a. a. O.
24) Phot. Archiv. 1887. S. 130.
25) Nach H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1879. S. 341.

grösse sind ausreichend) ungewässert hinein geworfen und längere Zeit (10 Minnten bis $^1/_4$ Stunde) darin gelassen. Es entsteht eine starke Trübung des Bades und die Copien nehmen sonderbare Töne an. Nach Entfernung derselben färbt man gewässerte Bilder in bekannter Weise, es färbt sehr schnell in den ersten Tagen, ein Gramm Gold tont circa 11—12 Bogen leicht und sicher, doch darf man nicht zu blau färben.

Wenn die Färbung langsamer vor sich geht, kann man Gold zusetzen und zwar von einer Lösung von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldkalium in 50 Theilen Wasser, pro Bogen 1 g oder 15 bis 16 Tropfen. Setzt man ab und zu, alle 4 bis 6 Tage, äusserst wenig Chlorkalk zu ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ g ist schon sehr viel), so gibt das Bad schwärzere Töne; man filtrirt das trübe Goldbad alle 3 bis 4 Tage. (Phot. Mittheil. VII. Jahrg., S. 150.)

Mr. Paget schreibt in den News, dass er frische Copien in dreimal gewechseltem Wasser gewaschen habe und dass solche in einem essigsauren Natronbad vortrefflich tonten, dagegen in einem Chlorkalkbad nachfolgender Zusammensetzung nicht tonen wollten: Chlorkalk $1^1/_2$ g, Chlorgold 1 g, kohlensaurer Kalk 12 g, Wasser 4800 g.

Die Tonung stellte sich aber sofort ein, als einige ungewaschene Copien in das Tonbad gelegt wurden, ging jedoch langsam vor sich.

Danach scheint salpetersaures Silber im Chlorkalktonbad nothwendig zu sein und schlägt Bovey deshalb vor, die Bilder, welche darin getont werden sollen, vorher nur in zwei Wässern zu waschen.

Daher wirft auch Grasshoff einige ungewässerte Copien in das Chlorkalktonbad.

Nach Abney[26]) tont eine vollständig gewaschene Copie innerhalb einer Viertelstunde im silberfreien Chlorkalkbad gar nicht, wird im Gegentheil gebleicht und gibt beim Fixiren fuchsige Bilder. Taucht man aber die gewaschene Copie vorher in salpetersaure Bleilösung, so tont sie rasch, aber eigenthümlich braun im Chlorkalkbad, anders als wenn Silbersalz gegenwärtig ist. Auch in einem Tonbade, das aus 3 Gran Goldchlorid und 20 Unzen Kalkwasser bestand, tonten völlig gewaschene Copien innerhalb einer Viertelstunde nicht, sondern wurden nur gebleicht. Theilweise gewaschene Bilder tonten dagegen innerhalb fünf Minuten, ebenso Bilder, die mit salpetersaurem Blei getränkt waren. Es zeigte sich, dass dieses Bad unterchlorige Säure enthielt (entstanden durch Wirkung des Chlors des Chlorgoldes auf den Kalk). Wurde zu dem Bade noch Chlorkalk gesetzt, so tonte es regelmässiger. Abney schliesst aus seinen Experimenten: 1. dass ein Metallsalz, welches das Chlor absorbirt, im Chlorkalktonbade nothwendig ist; 2. dass Chlorkalk als Verzögerer beim Tonen wirkt; 3. dass beim reinen essigsauren Natronbad (ohne Chlorkalk) freies Silbersalz nachtheilig ist.

6. Goldbad mit Rhodanammonium.

Dieses Bad gibt sehr reiche Tonabstufungen von Braun bis Violett-Schwarz. Da es die Halbtinten rascher tont als die tiefen Schatten, so gibt es mitunter recht hübsche Effecte, z. B. bei Ansichten, wo ein

26) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 260.

kräftiger Vordergrund in braunen Tönen erscheint, die entfernten Berge dagegen bläulich. Es wurde von Meynier zuerst angegeben (s. S. 14).

Man löst 10 g Rhodanammonium in 100 Theilen Wasser auf und fügt 3 bis 5 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) hinzu[27]). Die Copien werden in dem Bade anfangs blass und gelblich, dann färben sie sich aber durch Braun ins Violett ins Schwarz. Der Ton ändert sich im Fixiren nicht. Man verbraucht mit diesem Bade die doppelte Menge Gold als mit anderen (H. W. Vogel). Es lässt sich nach Zusatz von Chlorgold wiederholt benutzen.

7. Goldbad mit wolframsaurem Natron.

Dieses liefert schöne rosige Purpurtöne. Man löst 20 g wolframsaures Natron in $2\frac{1}{2}$ bis 3 l kochendem Wasser und fügt 1 g Chlorgold hinzu. Sobald die Mischung kalt geworden, kann man sie verwenden. Man kann sie wiederholt verwenden, wenn man vor dem Gebrauch etwas Chlorgold und wolframsaures Natron (ohne Erwärmung) zusetzt[28]). — Ueber ein gemischtes Goldbad mit Borax und wolframsaurem Natron[29]) s. S. 96.

8. Verschiedene andere Goldbäder.

Ausser den oben angegebenen Substanzen wurden noch unzählige Vorschriften für Goldbäder gegeben, indem oft vielfache Mischungen verwendet wurden. Auch heute stehen noch solche Mischungen in Verwendung, z. B. von phosphorsaurem Natron oder Borax und essigsaurem Natron u. s. w.

Zum Alkalischmachen der Goldbäder kann ausser den oben angegebenen Substanzen auch Kalkwasser dienen[30]).

Citronensaures Natron[31]) war von Hardwich (s. S. 12) empfohlen worden (1 Theil Citronensäure auf 3 Theile doppeltkohlensaures Natron auf 3—400 Theile Wasser nebst Chlorgold).

Benzoësaures Kali nebst Chlorgold gelöst gibt purpurschwarze Töne, besonders geeignet für Landschaften[32]) (wirkt ähnlich wie Borax).

---

27) Liesegang löst 1 g Chlorgold in 10 ccm Wasser auf und fügt allmählich soviel Rhodanammoniumlösung zu, dass der rothe Niederschlag sich wieder löst; es wird dann mit 800—1000 ccm Wasser verdünnt und 8 g Chlorammonium zugesetzt (Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 51).

28) Liesegang, a. a. O. — Vergl. auch Durand, Phot. Archiv. 1873. S. 20.

29) Auch von Newton empfohlen. Phot. Archiv. 1869. S. 291.

30) S. Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 428). — Ferguson mischte das essigsaure Natron-Goldbad mit Kalkwasser (Phot. Archiv. 1879. S. 55).

31) Vergl. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 238.

32) Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 100.

Auch Kupfernitrat[33]), Urannitrat[34]), Uranchlorid[35]), eine Lösung von Messing in Salpetersäure[36]) wurden zu den Goldbädern mit essigsaurem Natron etc. beigemischt.

IV. Die Manipulationen beim Tonen.

Das Tonen mittels der Goldbäder geschieht allgemein vor dem Fixiren. Die Anwendung gemischter Ton- und Fixirbäder[37]), worin das Tonen und Fixiren gleichzeitig vor sich geht, sowie das Tonen nach vorausgegangenem Fixiren[38]), haben sich nicht bewährt; auf fixirte Bilder wirkt das Goldbad nicht mehr so schön und regelmässig tonend ein, wie vor dem Fixiren.

Man theilt das Tonen mit Goldbädern in zwei Operationen:

1. Das Waschen der Copien.
2. Das eigentliche Tonen.

---

33) Sternberg, Phot. Archiv. 1870. S. 51.

34) Heinlein, Photographikon. 1864. S. 259. Burghess, Phot. Archiv. 1862. S. 176. Notman, Phot. Archiv. 1867. S. 12.

35) Carlis, Heinlein's Photographikon. 1864. S. 258.

36) Thompson, Heinlein's Photographikon. 1864. S. 259.

37) Es wurde anfangs dem Fixirbade etwas Chlorgold (1 : 1000) zugesetzt und die Copien wurden hierin zugleich vergoldet und fixirt. Die Farbe des Bildes wird allmählich Violett bis Schwarz. Später fand man, dass die Verbesserung der Farbe nicht bloss von der Niederschlagung des Goldes herkomme, sondern zum Theil auch von einer des Schwefels. Denn eine Mischung von Chlorgold und Hyposulfit enthält nicht bloss das unter dem Namen Sel d'or bekannte Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydnatron sondern auch tetrathionsaures Gold, welches mit der Zeit (unterstützt durch die saure Reaction des Chlorgoldes) Schwefel frei macht. Die Photographen entdeckten bald, dass dieses Goldbad in seiner Wirkung je nach seinem Alter variabel und in alten Bädern zufolge der Schwefelung unbeständig war. (Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 198.) Bilder, welche in gemischten Fixirnatronbädern vergoldet werden, sind einer raschen Veränderung (Vergilben) unterworfen, wenn das Bad alt und das unterschwefligsaure Natron zersetzt ist. Dagegen sind derartige vergoldete Bilder sehr dauerhaft, wenn das Bad frisch ist und nach Carey Lea sollen dieselben sogar haltbarer sein, als Copien, welche zuerst vergoldet und dann getrennt fixirt wurden. (Phot. Corresp. 1867. S. 17.) — Liesegang empfiehlt als combinirtes Ton- und Fixirbad eine Mischung von 800 Theilen Wasser, 25 Theilen Rhodanammonium, 250 Theilen Fixirnatron, 15 Theilen essigsaurem Natron mit 1 Theil Chlorgold und 200 Theilen Wasser (Phot. Archiv. 1868. S. 65).

38) Zum Vergolden nach dem Fixiren kann eine ältere Vorschrift von Monckhoven dienen. Die in Fixirnatron fixirten Copien lässt man abtropfen und bringt sie in ein Bad von 400 g Fixirnatron, 1 l Wasser und 1 g Chlorgold. Nach einigen Minuten ändert sich die Farbe von Gelb, in Roth bis Purpurbraun. (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37 aus Repertoire gen. de Phot. 3. Edit. S. 473.) — Auch das Rhodangoldbad kann nach dem Fixiren angewendet werden.

1. Das Waschen der Copien vor dem Vergolden.

Die Copien werden vor dem Vergolden gewaschen um das überschüssige Silbernitrat zu entfernen, das beim Vergolden zersetzend wirken würde. Man sammelt die über Tag gewonnenen Copien in einen dunklen Kasten und legt ihrer 30—40 in eine Schale mit gewöhnlichem Wasser, worin sie 5—10 Minuten bleiben; das Wasser wird milchig durch Bildung von Chlorsilber. Dann kommen sie in eine Tasse mit frischem Wasser und wiederholt dies, wenn nöthig, noch einige Male, so lange, bis das letzte Waschwasser nicht mehr milchig erscheint[39]).

Diese Operation geschieht in der Regel bei schwachem zerstreuten weissen Tageslicht.

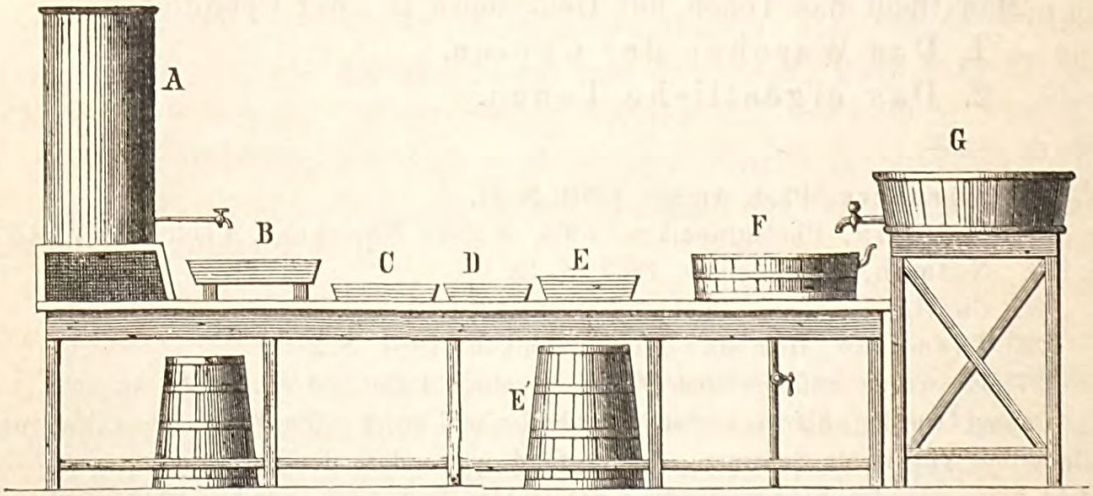


Fig. 54. Waschen und Tonen der Copien.

Zum Vergolden und Fixiren kann folgende Anordnung von Monckhoven[40]) (Fig. 54) benutzt werden. *A* ist ein Wasserbehälter und die Tasse *B* enthält Wasser worin die Copien zunächst gewaschen (von überschüssigem Silbernitrat befreit) werden. Nach einem Verweilen von 8 oder 10 Minuten nimmt man sie heraus und legt sie nochmals in eine Tasse *C* mit Wasser, worin man das Wasser nochmals wechselt; in der Tasse *D* befindet sich das Goldbad und bei *E* das Fixirbad. In den Gefässen *F* und *G* werden die Bilder gewaschen. Einige Tonnen dienen zum Aufnehmen des Silber-Waschwassers, sowie der Fixirbäder. In der Regel ist es jedoch besser, das Fixiren und Vergolden auf getrennten Tischen vorzunehmen.

---

39) Manche geben in das letzte Waschwasser etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorid, um das freie Silbernitrat zu entfernen; dies ist überflüssig. Auch Zusatz von etwas Ammoniak ins letzte Waschwasser wurde vorgeschlagen (Warner, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 130).

40) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37.

II. Das Vergolden (Tonen) der Copien.

Die gewaschenen Copien legt man eine nach der anderen in das Goldbad, welches sich in einer reinen Tasse befindet.

Nachdem die Copien in das Bad eingetaucht sind, müssen sie in demselben bewegt werden, um zu verhindern, dass sie sich nicht aneinander legen; auch muss Sorge getragen werden, dass keine Luftblasen vorhanden sind, sonst wird man in dem vollendeten Bilde entsprechende Flecke finden.

Die Copie ändert den Ton allmählich vom bräunlichen in einen purpurbraunen bis violetten oder blauschwarzen. Die Dauer des Tonens ist sehr verschieden, je nach der Temperatur und Zusammensetzung des Tonbades, der Präparation des Papieres etc. Nach 7 bis 10 Minuten ist man in der Regel fertig. (Zu starke Goldbäder wirken sehr rasch und machen die Bilder bläulich grau und schwach.)

Sobald die Copien den gewünschten Ton erreicht haben, wirft man sie in eine Schale mit Wasser, worin der Process unterbrochen wird[41]). Man beobachtet den Verlauf bei halbgedämpftem Tageslicht[42]), indem man die Copie heraushebt und in der Durchsicht betrachtet. Man lässt das Goldbad in der Regel noch einige Minuten länger wirken, nachdem sich der gewünschte Ton eingestellt hat, weil im Fixiren die Nuance sonst ins Röthliche zurückgeht.

Die Temperatur hat viel Einfluss auf das Vergolden. Das Zimmer, worin diese Arbeit vorgenommen wird, muss warm sein, da unter diesen Umständen eine gegebene Menge Chlorgold eine grössere Wirkung äussert. Die beste Temperatur ist 15—20 Grad C.; mitunter erwärmt man auf 35 Grad C.[43]), was aber bei den hier beschriebenen Goldbädern nicht erforderlich ist.

Man hüte sich Fixirnatron ins Goldbad zu bringen; es stört die tonende Wirkung und gibt den Copien unausbringliche gelbe Flecken.

Wenn die Copien im Goldbade nicht leicht den Ton annehmen, so rührt der Fehler in der Regel davon her, dass das Papier nach dem Empfindlichmachen zu lange aufbewahrt worden ist. Papier, welches länger als 24 Stunden empfindlich gemacht worden ist, nimmt schwieriger den Ton an und diese Schwierigkeit wächst, wenn das gewöhnliche gesilberte Papier sehr lange aufbewahrt wird.

Auch wenn das Copiren bei kalter Witterung vorgenommen wurde, vergolden sich die Bilder langsam. — Ueber Vergolden von Dauer-Papier s. S. 96.

---

41) Das Eintauchen der Copien unmittelbar aus dem Goldbad ins Fixirbad ist nicht schädlich.

42) Im grellen Tageslichte würden die Weissen leiden.

43) Erwärmt man die Goldbäder, so wirkt es rascher; aber es verliert seine Kraft beim Auskühlen und wird unthätiger als früher.

SIEBZEHNENTES CAPITEL.

DAS FIXIREN UND DAS WASCHEN NACH DEM TONEN.

I. Das Fixiren.

Das fixirende Mittel muss

1. Die im Lichte nicht zersetzten lichtempfindlichen Substanzen entziehen, damit die Copie sich später am Lichte nicht verändert.

2. Es darf auf dem Bilde keinen Stoff lassen, der auf die dasselbe bildenden Bestandtheile sogleich oder mit der Zeit einwirken und die verschiedenen Theile desselben ändern könnte.

3) Es darf seine Einwirkung nur auf die nicht gefärbten Theile ausüben oder wenn es die gefärbten Theile angreift, so muss dieses in geringem Grade geschehen, so dass die ganze Weichheit der Halbtöne erhalten bleibt.

Das Fixiren geschieht am besten mittels unterschwefligsaurem Natron. Andere Fixirmittel haben sich nicht bewährt (s. S. 19): Cyankalium frisst die Halbtöne der Papierbilder stark an, Ammoniak[1]) schädigt die Leimung des Papieres und würde nur in concentrirtem Zustande sicher wirken; concentrirte Kochsalzlösungen (oder ähnliche Chloride) bewirken wohl bei Salz-Papier und Chlorsilbercollodion eine sichere Auflösung des Chlorsilbers nicht aber bei Albumin-Papier; Rhodanammonium (s. S. 14) ist theurer und überdies sind zwei solche Fixirbäder erforderlich, da ein einziges nicht sicher genug wirkt[2]).

---

1) Vorgeschlagen von Humbert de Molard (Bull. Soc. d'encouragement. 1851. Bull. Soc. franç. 1855. S. 104).

2) Die Lösung von Chlorsilber in Rhodanammonium wird nämlich durch Wasser unter Ausscheidung von Chlorsilber getrübt, weshalb man zwei solche Bäder hintereinander anwendet. — Ueber Schwefelcyanammonium (= Rhodanammonium) oder das analog wirkende Kaliumsalz s. Meynier, Phot. Archiv. 1863. S. 105. Davanne, Phot. Archiv. 1863. S. 154. Simpson, ebendaselbst. S. 159.

Schwefligsaures Natron (Natriumsulfit) wurde 1886 von Abney als Fixirmittel erkannt. Es hat jedoch nicht dieselbe auflösende Kraft für Chlorsilber als unterschwefligsaures Natron[3]).

Man benutzt deshalb in der Praxis ausschliesslich das unterschwefligsaure Natron oder Fixirnatron[4]) und löst 1 Theil Fixirnatron in 4—5 Theilen Wasser auf.

In diesem Fixirer taucht man die Copien eine nach der anderen unter und lässt sie 10—15 Minuten schwimmen. Sie werden während des Fixirens röthlicher und dunkeln aber nach dem Trocknen wieder nach.

50 g Fixirnatron können zum fixiren für 1 Bogen Albumin-Papier von 45 × 57 cm dienen[5]). Werden zu viele Bilder im Bade fixirt oder verwendet man altes Fixirnatron, so werden die Bilder unhaltbar und vergilben beim Aufbewahren.

Das Chlorsilber löst sich in unterschwefligsaurem Natron unter Zersetzung, indem sich Doppelsalze von unterschwefligsaurem Natron mit unterschwefligsaurem Silber bilden. Bei Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron entsteht ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron, welches auf 2 Molecüle des ersteren neben 1 Mol. des letzteren enthält ($Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O$) und in Wasser leicht löslich ist[6]). Bei Gegenwart von wenig unterschwefligsaurem Natron bildet sich ein anderes Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron, welches gleiche Molecüle beider Salze enthält ($Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 + H_2O$) und schwer im Wasser löslich ist. Deshalb wird bei Ueberschuss von Fixirnatron leicht alles Silbersalz gelöst und beim Auswaschen vollständig entfernt, nicht aber in verdünnnten oder alten Fixirbädern. Bleibt im Bilde unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron zurück, so vergilben die

---

3) So z. B. lösten 100 ccm einer 8 proc. Lösung von Natriumsulfit bei 16 Grad C. 0,15 g Chlorsilber, eine ebenso starke Lösung von Fixirnatron (Hyposulfit) löst aber 1,3 g AgCl. — 100 ccm einer 20 proc. Lösung von Natriumsulfit lösen 0,4 g Chlorsilber, eine ebensolche Lösung von Fixirnatron löst 3,3 g AgCl (Abney, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 39). — Eine gesättigte Lösung von Kochsalz löst auf 100 ccm ungefähr 0,1 g Chlorsilber und eine Salmiak-Lösung 0,3 g AgCl (Hahn a. a. O.).

4) Das unterschwefligsaure Ammoniak soll noch rascher fixiren (Spiller, Phot. Archiv. 1868. S. 62. Phot. Mitth. Bd. 5, S. 14). Eine Mischung von 12 Theilen Fixirnatron mit 1 Theil Ammoniumsulfat soll durch Doppelzersetzung dasselbe Salz enthalten (a. a. O.).

5) Das unterschwefligsaure Natron fixirt bei sehr niedriger, dem Gefrierpunkt naher Temperatur schlecht und es kann vorkommen, dass aus den Papiercopien das Silbersalz nicht entfernt wird, sondern das unterschwefligsaure Silber in demselben zurückbleibt und dann das rasche Vergilben der Bilder bewirkt.

6) Die chemische Zersetzungsgleichung ist die folgende:

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 2NaCl.$$

Weissen, indem das Salz sich von selbst (besonders aber im Lichte) verändert und Schwefelsilber gibt[7]).

Alte Fixirbäder oder solche, welche der Sättigung durch gelöste Silbersalze nahe sind oder solche, zu welchen Säuren gesetzt wurden, zersetzen sich allmählich unter Schwefelausscheidung; dadurch wird der Keim zum Verderben der Copien gelegt, selbst wenn sie anfangs einen hübschen Farbenton zeigen.

II. Zusätze zum Fixirbade.

Fast allgemein verwendet man das unterschwefligsaure Natron als Fixirmittel für Papierbilder in neutralem Zustande ohne weiteren Zusatz an[8]).

Anwendung in die Praxis hat aber auch nur der Zusatz von alkalischen Substanzen, besonders Ammoniak[9]), kohlensaurem Ammoniak[10]), kohlensaurem Natron[11]) gefunden. Dieser Zusatz wirkt günstig gegen das Blasenwerfen des Albumin-Papieres[12]). Es genügt ein geringer Ammoniakzusatz (z. B. $^1/_2$ Proc.), so dass das Bad danach riecht. Zugleich wird durch diese Zusätze eine etwaige sauere Reaction des Fixirbades, welche zur Bildung von Schwefelsilber Veranlassung geben könnte, entfernt.

III. Waschen nach dem Fixiren.

Da das unterschwefligsaure Natron, wenn es in der Textur des Bildes zurückbleibt, dasselbe später langsam zerstören würde, so kommt viel darauf an, dasselbe möglichst vollständig fortzuschaffen.

Dies geschieht am einfachsten in Schalen mit oft gewechseltem Wasser, worin man die Bilder jedesmal mehrere Minuten liegen lässt. Nach 8—10 maligem Wasserwechsel sind die Papiere genügend gewaschen; das letzte Waschwasser soll sehr reichlich genommen sein.

---

7) Davanne und Girard, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 316. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 351.

8) Die saure, alkalische oder neutrale Reaction des Fixirbades übt einen Einfluss auf die Farbe des Bildes. Es war schon Blanquart bekannt, dass angesäuerte Fixirnatronbäder dem Bilde (auf Salz-Papier) intensive violette oder schwarze Farbe ertheilen (z. B. Essigsäure), während einige Tropfen Ammoniak den Farbenton ins Röthlichbraune verwandeln (s. S. 111). Etwas Bleiacetat im Fixirbad macht die Bilder rothviolett. (Nach Valicourt's Manual de Phot. 1851. S. 345.)

9) Bereits 1854 von Snelling (Dictionary of Phot. 1854. S. 7) vorgeschlagen, weil es den Papierbildern keine Weissen ertheilt.

10) Cooper löst 1 Theil kohlensaures Ammoniak, 4 Theile Fixirnatron in 30 Theilen Wasser (Phot. Corresp. 1876. S. 80).

11) Dr. Just, Phot. Corresp. 1887. S. 286.

12) Routh, Phot. Archiv. 1876. S. 150. Dr. Just, Phot. Corresp. 1887. S. 286.

Uebermässiges langes Waschen (länger als 10 bis 20 Stunden) schadet den Bildern, indem sie matt werden und eingesunken aussehen.

Um das Waschen möglichst vollständig und rasch zu bewirken, sind zahlreiche selbstwirkende Waschapparate construirt worden, welche den Zweck haben, stets frisches Wasser zuzuführen und die Copien in Bewegung zu halten.

Für Ateliers empfielt sich folgender Waschapparat: *A* (Fig. 55) ist eine Cisterne von lackirtem Blech mit doppeltem Boden, von dem der obere *B* siebförmig durchlöchert ist, *H* ein Heberohr, das in die tiefste Stelle des Kasten mündet, *R* eine Röhre, die entweder mit feinen Spritz-Oeffnungen oder mit Ansatzröhren *aaaa* versehen ist; diese Röhre steht mit der Wasserleitung oder einem Wasserreservoir in Verbindung.

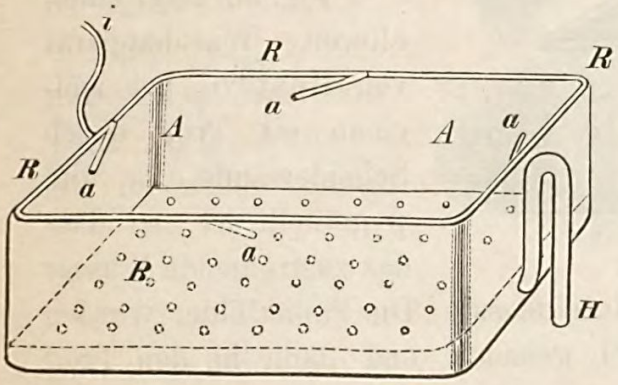


Fig. 55. Waschapparat.

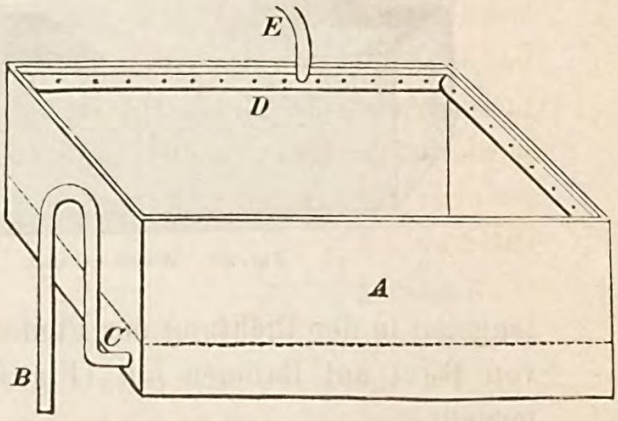


Fig. 56. Waschapparat.

Die Dicke des Hebers *H* wähle man so, dass er das Gefäss ungefähr doppelt so rasch entleert, als die Leitung dasselbe füllt. Die fixirten Bilder spült man zunächst vorläufig in einer Schale mit mehrfach gewechseltem Wasser ab, lasse das Gefäss *A* voll Wasser laufen und lege die Bilder einzeln hinein, während das Wasser fliesst; sobald das Gefäss bis zu dem Gipfelpunkt des Hebers gefüllt ist, fängt dieser an zu wirken und saugt trotz des ununterbrochenen Zuflusses das Gefäss binnen wenigen Minuten leer. Dann füllt sich das Gefäss von Neuem. In 1—4 Stunden ist das Waschen beendigt. In grossen Ateliers wäscht man die ganze Nacht hidurch.

Fig. 56 zeigt einen ähnlichen Trog *A*, in welchem bei *E* das Wasser in das rings herum geführte durchlöcherte Rohr *D* läuft; der Heber *C* dient dazu, das Wasser zeitweilig völlig aus dem Gefäss zu entleeren. Die schräg gestellten Röhren beim vorigen Apparat sind jedoch vorzuziehen, weil die Papiere besser in Bewegung erhalten werden.

Sehr empfehlenswerth ist auch der von Dr. Liesegang angegebene Apparat (Fig. 57). Die vorläufig mit Wasser abgespülten Bilder befinden

sich in der Schale *A*. Unter dem Wasserhahn befindet sich der Schaukeltrog *B*, welcher sich mit Wasser füllt und umschlägt, sobald die eine Abtheilung voll ist; dadurch kommt die Abtheilung *C* unter den Hahn und es wird das Wasser in *A* in regelmässigen Zwischenräumen erneuert. Der Ueberfluss des Wassers fliesst durch kleine Oeffnungen in den Wänden von *A* ab.

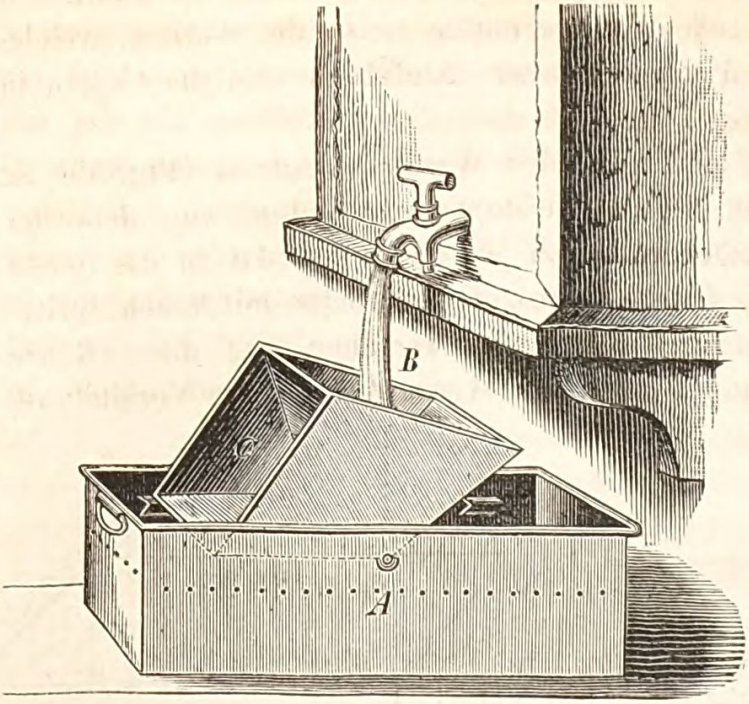


Fig. 57. Waschapparat.

Fig. 58 zeigt einen älteren Waschapparat von Best[13]), bei welchem ein Trog durch Scheidewände *c*, *a*, und *p* getheilt ist, so dass das zuströmende Wasser langsam in der Richtung der Pfeile durchfliesst. Die Papierbilder wurden von Best auf Rahmen *h h* (Fig. 59) genadelt und dann in den Trog gestellt.

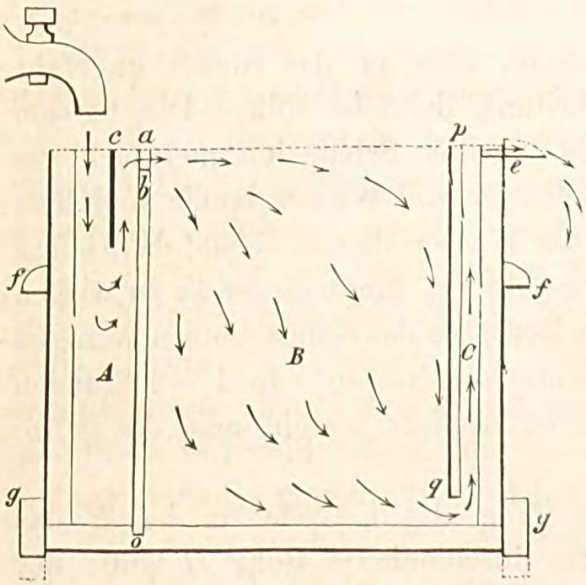


Fig. 58. Waschapparat.

In Fig. 60 ist Thomson's Regulirvorrichtung zum Füllen und Entleeren der Wässerungsapparate abgebildet[14]). *A* ist der Wasserhahn, welcher durch das Knierohr *B* mit dem Hahn *D* in Verbindung steht. (Der Hahn *C* dient zum Ablaufen des Wassers

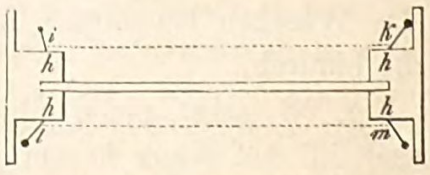


Fig. 59. Rahmen zum Waschapparat.

13) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 422; aus Journ. Lond. Phot. Soc. Bd. 4, S. 41.

14) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1857. S. 424; aus Journ. London. Phot. Soc. Bd. 4, S. 53.

für andere Zwecke.) *E* ist ein Guttaperchatrog, worin sich die Papiere befinden und bei *F* befindet sich ein Sieb, welches die Papiere vom Abflussrohre abhält. *G* ist ein Heberöhre, welche zu wirken beginnt, sobald der Trog fast mit Wasser gefüllt ist. *H* ist ein Blechgefäss, welches oben offen ist und am Boden ein kleines Loch hat; *J* ist ein Gegengewicht, das schwerer als das leere aber leichter als das mit Wasser gefüllte Gefäss *H* ist. Das Wasser fliesst durch den Hahn *D* in den Trog *E*; ist dieser voll, so fliesst das Wasser durch den Heber in das Gefäss *H* und darüber ab und durch die Schwere des vollen Gefässes *H* wird der Hahn *D* geschlossen (s. die punktirte Stellung in der Figur). Der Heber wirkt so lange bis das Gefäss leer ist und dann läuft das Wasser aus *H* durch das Loch ab, es geht wieder in

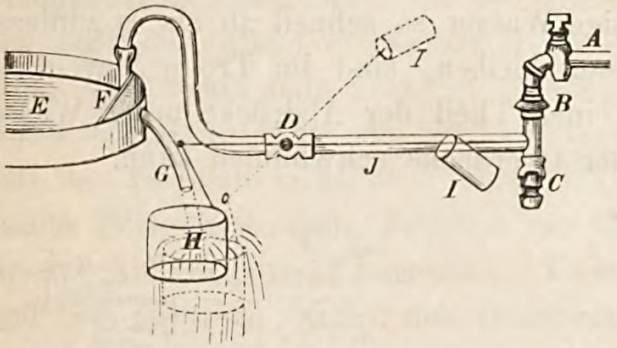


Fig. 60. Waschapparat.

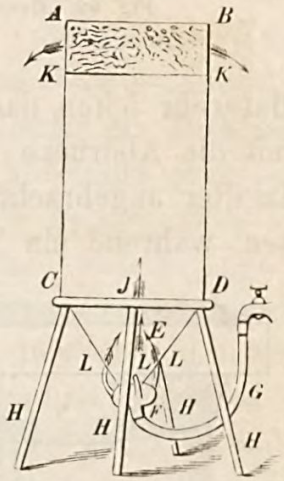


Fig. 61. Waschapparat.

die Höhe und öffnet den Hahn *D*. Bei dieser Einrichtung wird binnen 24 Stunden das Wasser mehrere hundert Male gewechselt.

Ein älterer Waschapparat ist in Fig. 61 dargestellt. *ABCD* ist[15]) ein innen mit Oelfarbe bestrichener Metallcylinder (aus Zinn), mit einem trichterförmigen Boden *CFD*. Der obere Theil des Cylinders *ABK* besteht aus durchlöchertem Zink und ist an das Zinn gelöthet. Das Eisengestell *HH* trägt den Cylinder. Das Wasser wird mittels eines Schlauches *G* zugeleitet, tritt in eine Kugel und von da aus mehreren Röhren in den Trichter. Das Wasser geht in der Richtung der Pfeile von unten nach oben, wodurch die Papiere in Bewegung erhalten werden. Das Wasser fliesst durch den durchlöcherten Zinkaufsatz oben ab.

Ein anderer continuirlicher Waschapparat ist in Fig. 62 und 63 abgebildet[16]). Das Wasser in den Trog fliesst beständig durch zwei

15) Phot. Notes, Bd. 5, S. 57. Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 60.
16) Kreutzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. S. 313.

Röhren zu. Die Mündung der einen Röhre befindet sich am Boden des Troges und die andere in der Mitte desselben. Beide Röhren sind gekrümmt, so dass das Wasser fortwährend in drehender Bewegung erhalten wird. Ein am oberen Rande und ein am Boden angebrachtes

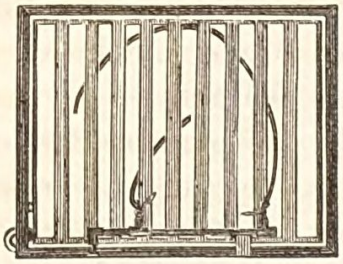


Fig. 62. Grundriss.

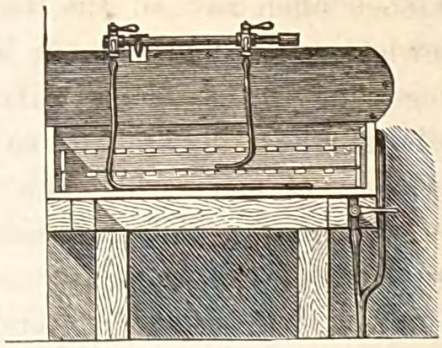


Fig. 63. Lothrechter Durchschnitt.

Waschapparat.

Abflussrohr leiten das überflüssige Wasser so schnell ab als es zufliesst. Damit die Abdrücke unter Wasser bleiben, sind im Troge bewegliche Holzgitter angebracht, welche einen Theil der Abdrücke unter Wasser halten, während ein Theil an der Oberfläche schwimmen kann.

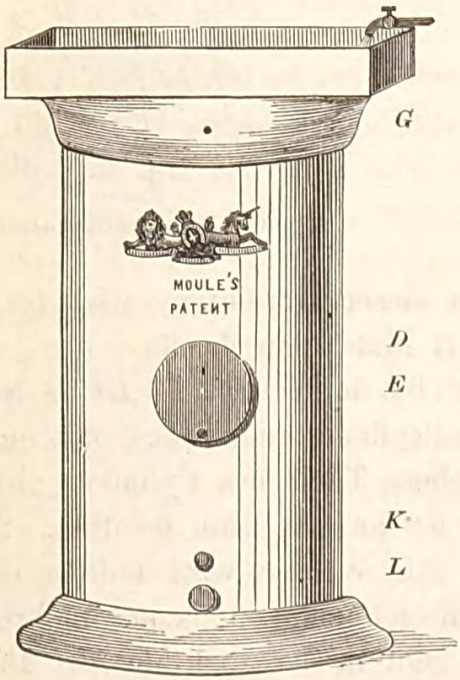


Fig. 64.

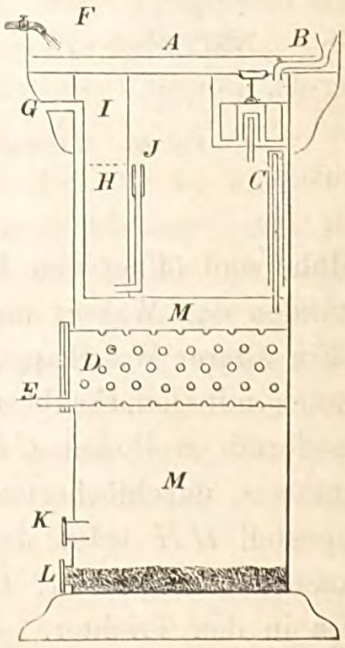


Fig. 65.

Selbst-Waschapparat.

Fig. 64 und 65 zeigt den „Selbst-Waschapparat“ von John Moule[17]), welcher in England patentirt war und der zugleich zum Sammeln und Niederschlagen der Silbersalze dient. Fig. 64 stellt die äussere Ansicht,

17) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 6; aus Brit. Journ. of Phot.

Fig. 65 die innere Einrichtung dar. Die Copien werden auf den falschen Boden des Waschtroges *A* gelegt. Wenn das Wasser bis zum Rande des Trichters der Abflussröhre *B* steigt, geht es in den Schwemmkasten unterhalb derselben, und wenn dieser Kasten bis zu einer gewissen Höhe gefüllt ist, beginnt das Wasser zu steigen, und hebt gleichzeitig die an der oberen Fläche angebrachte Klappe, welche zuletzt genau in ein konisches Loch im Boden des Troges *A* passt; dieser wird nun von seinem Waschwasser entleert, welches zuerst in den Schwemmkasten und endlich (mittels einer Oeffnung an seinem oberen Theile und einer von der Flüssigkeit bedeckten Röhre) in den Mischkasten tritt. Sobald sich in dieser Flüssigkeit genug angesammelt hat, um die Spitze der Röhre *I* zu erreichen, geht sie hinab in den Salzkasten *H*, und wird dort mit Chlornatrium gesättigt durch Krystalle jenes Salzes, welches sich in einem durchlöcherten Fache *I* befinden. Sobald die Waschmengen hoch genug sind, um den Hahn der Röhre *C* zu erreichen und hier austreten, findet im Kasten *H* ein Aufsteigen statt; ein Theil seines Inhalts kehrt mit Salz gesättigt zurück, und die Mischung wird dann durch den Hahn *C* in den Niederschlagskasten *MM* geleitet; hier setzt sich das gebildete Chlorsilber zu Boden, und sammelt sich an, und die übrige Flüssigkeit wird, nachdem sie durch die Filter *D* gegangen ist, bei der Abflussröhre *E* abgeleitet. Dieses Filter besteht aus einer durchlöcherten Röhre, welche mit Baumwolle und Zinkspänen gefüllt ist; dieses ist so angebracht, dass irgend welche Theilchen von nicht niedergeschlagenem Silber, die bei der ersten Operation durchgekommen sind, durch das Zink reduzirt und in den Zwischenräumen der Wolle zurückgehalten werden. *G* ist eine Luftröhre, welche indessen mit dem Entwicklungstroge in Verbindung gesetzt werden kann, so dass der Inhalt desselben in den unteren Kasten *M* geleitet wird; *K* ist eine mit einer Kappe versehene Röhre zum Ableiten der obenstehenden Flüssigkeit, wenn man die niedergeschlagenen Silbersalze durch die verstopfte Oeffnung *L* wegnehmen will. Alle jene Theile, welche der Einwirkung der Lösungen ausgesetzt sind, werden aus einem Stoffe construirt, den das Wasser nicht durchdringt und Säuren nicht angreifen. Der wiederholte Wasserwechsel im Troge *B* wird in gegebenen Zeitabständen durch die Einrichtung des Zuflusses mittels des Zapfens *F* geregelt.

Wenn das Fach *H* einmal mit einer gesättigten Salzlösung versorgt, und auf den durchlöcherten Boden *I* Steinsalz gelegt ist, so können etwa 50 Unzen Silber niedergeschlagen werden, und man hat weiter nichts zu thun, als dafür zu sorgen, dass das Fach *I* mit Salz gefüllt bleibe.

Der Apparat ist 2 Fuss 6 Zoll hoch, hat 10 Zoll im Durchmesser. Abgesehen davon, dass die Abzüge vollständig und ohne Mühe und Aufmerksamkeit gewaschen werden, kann im Laufe eines Tages aus

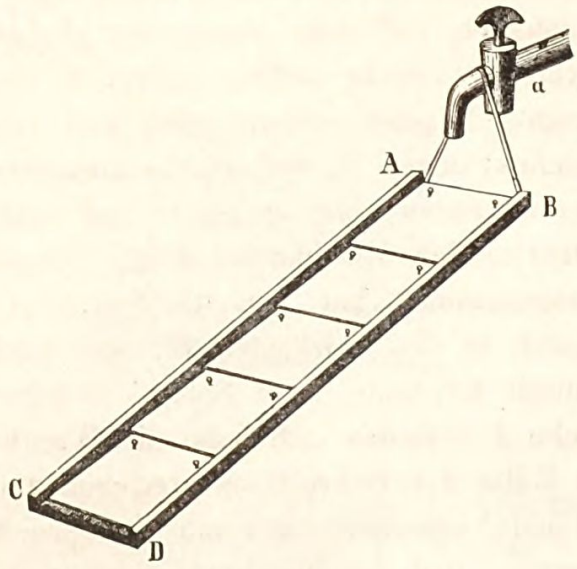


Fig. 66. Wasch-Vorrichtung.

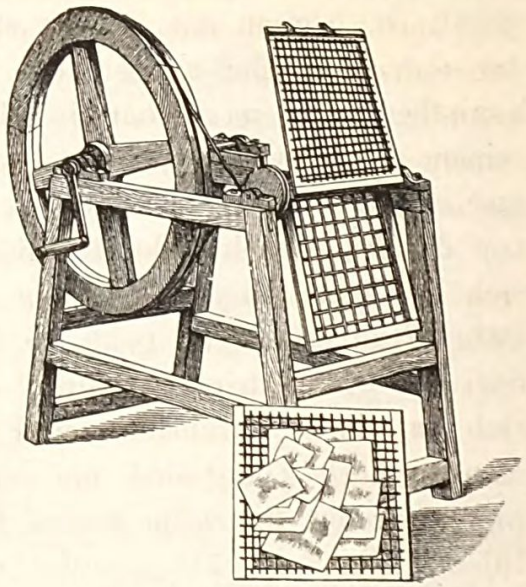


Fig. 67. Centrifugal-Waschmaschine.

100 Gallonen Flüssigkeit jede Spur von Silber gezogen werden. (Brit. Journ. VIII. 49.)

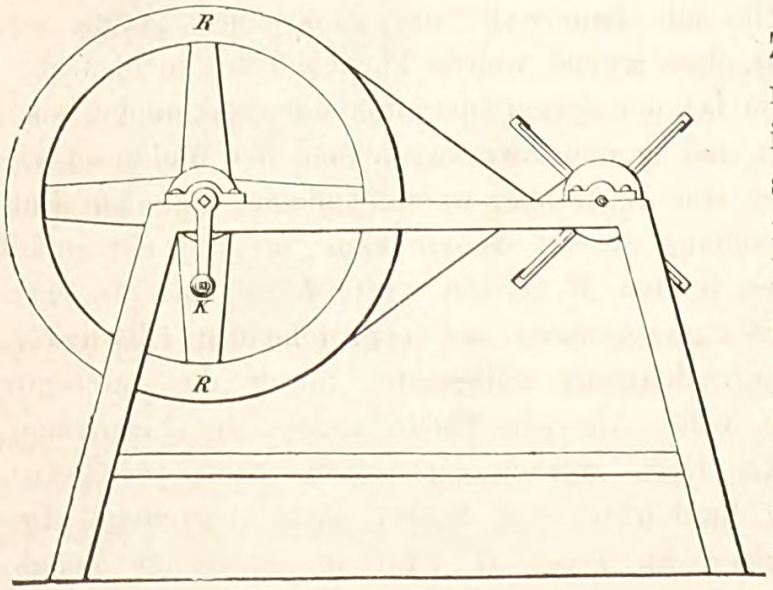


Fig. 68. Centrifugal-Waschmaschine.

Die in früherer Zeit empfohlene Anordnung[18]), die Bilder, wie in Fig. 66, auf einer schiefen Ebene (Schieferplatten, Glastafeln, Brettchen) mit vorspringenden Leisten *AC*, *BD*, und Häkchen zum Aufhalten der Bilder zu waschen, dürfte weniger nachahmungswerth sein.

W. Reissig empfahl das Waschen zu beschleunigen, indem er mittels Centrifugalkraft das anhängende Waschwasser aus den zwischen Sieben befindlichen Papieren ausschleuderte[19]), s. Fig. 67 und 68, welches Verfahren sich aber nicht einbürgerte.

---

18) Monckhoven, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 39.

19) Phot. Corresp. 1865. S. 89.

Waters[21]) benutzte eine Vorrichtung von der Gestalt einer grossen Citronenpresse Fig. 69. Das Bild kommt nach dem Fixiren und Waschen in den unteren Theil *d*. Der Deckel wird mit dem Trichter *a* unter ein Rohr mit laufendem Wasser gebracht und durch die Handhabe *c* (nachdem das Schwammpolster *b* im Deckel vollständig mit Wasser gesättigt ist) abwechselnd niedergedrückt und empor gehoben.

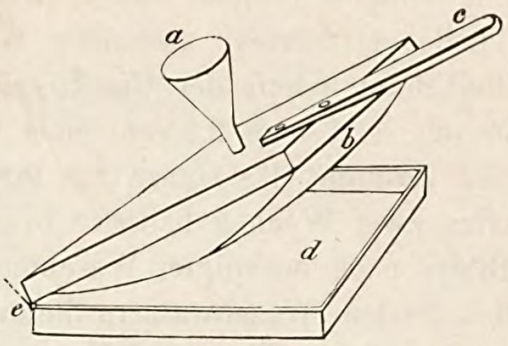


Fig. 69.

Die Zerstörung der letzten Spuren von Fixirnatron auf chemischem Wege mittels Eau de Javelle[20]), Alaun, Bleizucker, Wasserstoffsuperoxyd etc. wurde oftmals vorgeschlagen, aber bei der mehr oder weniger unvollständigen Wirkung dieser Mittel und der Gefahr mit energischeren Agentien das Bild zu schädigen, fanden sie bis jetzt keinen Eingang in die Praxis.

III. Trocknen der Copien.

Die gewaschenen Copien werden häufig zwischen Fliess-Papier oder mittels Fliess-Papierrollen getrocknet. Man erneuere die Papiere häufig, prüfe sie auf Abwesenheit von Fixirnatron, damit nicht mehr Schaden als Nutzen gestiftet wird.

Die gewaschenen Papiere werden auf Schnüren zum Trocknen aufgehängt oder zwischen trockenem Fliess-Papier eingelegt und beschwert, damit sie sich nicht rollen. Nach einigen Stunden kann man sie weiter behandeln.

IV. Probe des Waschwassers auf einen Gehalt an unterschwefligsaurem Natron.

Um zu prüfen ob die Bilder hinlänglich ausgewaschen sind, prüft man das letzte Waschwasser mit chemischen Reactionen. Carton, Papier etc. weicht man mit Wasser aus und unterwirft das Filtrat derselben Probe.

Am häufigsten angewendet und sehr genau ist die Probe mit Jodstärke, welche eine blaue Flüssigkeit bildet, die mit unterschwefligsaurem Natron entfärbt wird.

---

20) Günther und Rotter, Phot. Corresp. 1876. S. 238.

21) Kreutzer, Jahresbericht f. Phot. 1857. S. 425; aus Journ. London. Phot. Soc. Bd. 4, S. 42.

Wir beschreiben die Jodstärkeprobe nach den Angaben von Prof. Vogel[22]).

Man bereitet die Jodstärke folgendermassen: 1 g Arrow-root wird mit einigen Tropfen kalten Wassers angerührt, darauf circa hundert Theile destillirtes, siedendes Wasser gegossen und später circa 20 g Jodkalium behufs der Haltbarkeit zugegeben; zu der erkalteten Stärkelösung setzt man 2,5 ccm einer Lösung von 1 g Jod in 25 ccm Alkohol und verdünnt das Ganze mit 900 Theilen Wasser. Man erhält so eine circa zwei Wochen haltbare blaue Jodstärkelösung. Mann trenne die Bilder nach beendigter Waschung unter Wasser und nehme einen Theil des letzten Waschwassers heraus. Behufs der Prüfung nehme man zwei egale, völlig reine Reagensröhren, fülle in jede gleich viel Jodstärkelösung, setze zu der einen frisches, noch nicht gebrauchtes Wasser aus dem Reservoir, zu der andern genau ebensoviel von dem gebrauchten Waschwasser. Man braucht dann nur beide Röhren zu schütteln und gegen ein weisses Stück Papier zu halten und zu vergleichen; man sieht dann sofort, ob in der einen Röhre eine Entfärbung stattgefunden hat oder nicht. Bedingung ist grösste Reinlichkeit der Gläser und Hände. Selbst bei millionenfacher Verdünnung wird durch diese Probe das Natron noch angezeigt. Ist diese Anzeige eingetreten, also noch eine Spur Natron vorhanden, so muss der Waschprocess fortgesetzt werden.

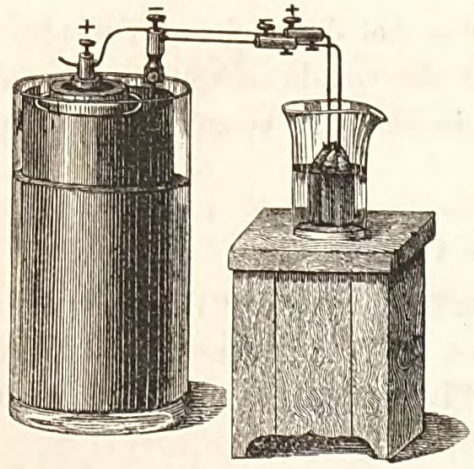


Fig. 70.
Electrolytische Probe auf Fixirnatron.

Nach Reissig[23]) lassen sich geringe Spuren von unterschwefligsaurem Natron im Waschwasser nachweisen, wenn man zwei Silberplatten in dasselbe taucht und den electrischen Strom eines Bunsen'schen oder Smee'schen Elementes durchleitet (Fig. 70). Die geringste Menge Fixirnatron gibt sich durch Entstehen eines bräunlichen Hauches (von Schwefelsilber) zu erkennen.

Andere Proben[24]) haben sich weniger bewährt.

---

22) Lehrb. d. Phot. 1874. S. 317.
23) Phot. Corresp. 1865. S. 99.
24) Vergl. Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 286.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

DIE GEBRÄUCHLICHSTEN BILDFORMATE.

Die photographischen Papiere sowie die farbigen Abdrücke haben gewisse Formate, an die man sich bei der Herstellung der Bilder halten muss.

I. Bogen-Grösse von Albumin- oder Salz-Papier.

1/4	Bogen	Format	Grösse	22 + 28	cm
1/2	„	„	„	28 + 45	„
2/3	„	„	„	35 + 45	„
1/1	„	„	„	45 + 58	„
1 1/2	„	„	„	58 + 70	„
2/1	„	„	„	58 + 90	„
4/1	„	„	„	90 + 116	„

II. Die gebräuchlichen Formate der Papierbilder und Zerschneiden des Cartons.

In der photographischen Praxis haben sich gewisse Formate eingebürgert, welche vom Publikum immer wieder bestellt werden. Dieselben sind nicht überall genau die gleichen, sondern schwanken innerhalb gewisser Grenzen.

Kleines Mignon-Format.

Bild:	Carton:
38 × 52 mm,	42 × 67 mm,
oder 36 × 70 mm.	40 × 78 mm.

Stereoskop-Format.

Bild:	Carton:
70 × 80 mm.	88 × 178 mm.

Visit-Format.

Bild:	Carton:
Breite . . . . 54 bis 60 mm,	Breite . . . . 60 bis 67 mm,
Höhe . . . . . 85 bis 97 mm.	Höhe . . . . . 101 bis 107 mm.
(Gewöhnlich 54 × 92 mm).	(Gewöhnlich 65 × 105 mm).

Cabinet-Format (Album-Karte).

Bild:	Carton:
Breite . . . . 94 bis 100 mm,	Breite . . . . 104 bis 110 mm,
Höhe . . . . 137 bis 148 mm.	Höhe . . . . 157 bis 169 mm.
(Gewöhnlich 100 × 145 mm).	(Gewöhnlich 108 × 166 mm).

Oblong- oder Promenaden-Format.

Bild:	Carton:
93 × 200 mm.	105 × 210 mm.

Boudoir-Format.

Bild:	Carton:
123 × 190 mm.	135 × 220 mm.

Salon- oder Imperial-Format.

Bild:	Carton:
160 × 217 mm,	175 × 250 mm,
oder 185 × 300 mm.	oder 190 × 330 mm.

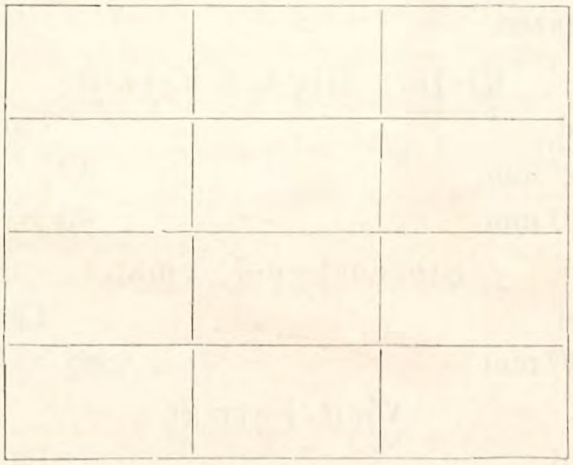
Pancel-Format.

Bild:	Carton:
160 × 300 mm.	160 × 320 mm.

Ferrotypen.

Gem.-Bilder: 20 × 23 mm. Victoria-Bilder: 38 × 48 mm.

Eckert in Prag erfand nach der Photographischen Correspondenz, 1885, S. 300 ein neues Bildformat für positive Papierbilder, das sogen. „Muschelformat“, bei welchem das Bild schief im Carton sitzt, in der Richtung der Diagonale. Ausserdem finden ganz kleine „Briefmarken-Porträte“ viele Verbreitung und es tauchen sogen. „Relief-Photographien“ auf, bei welchen der Kopf und die Figur einer gewöhnlichen, auf Carton aufgespannten Photographie im schwachen Relief erhaben gepresst werden.



Um 48 Visitenkarten aus 1 Bogen Albumin-Papier zu schneiden, wird der Bogen in vier gleiche Blätter gebrochen und jedes dieser Blätter nach beistehender Zeichnung in 12 Visitenkarten geschnitten.

Das Stahlmesser (Fig. 71), zum Zerschneiden der Cartons, besteht aus zwei Hohlklingen von gehärtetem Stahl, die neben einander her-

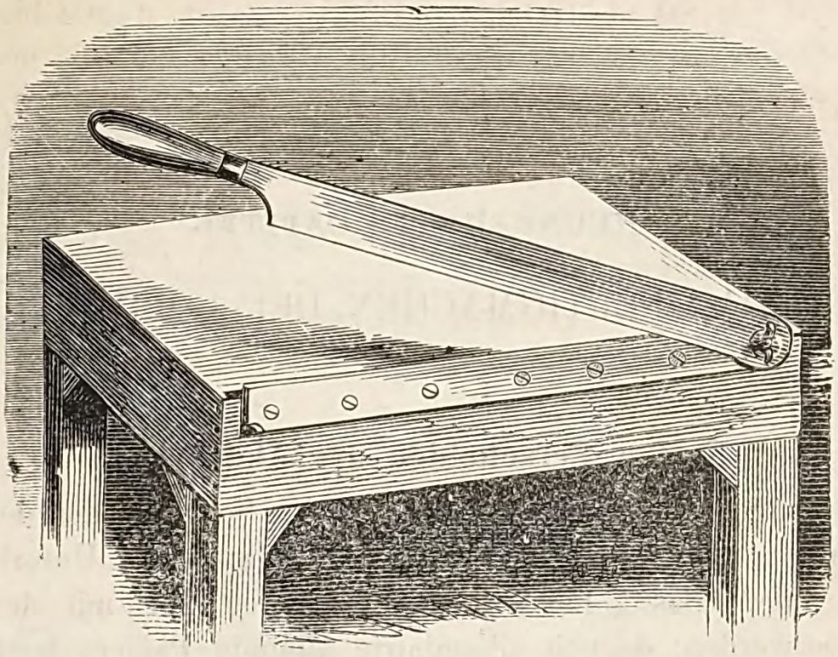


Fig. 71. Messer zum Zerschneiden des Cartons.

gleiten. Wenn dieses Messer ziemlich gross ist, kann man die Cartons und selbst Pappe rasch damit zerschneiden, indem man den Carton gegen die untere Klinge legt, während man die obere langsam niederpresst.

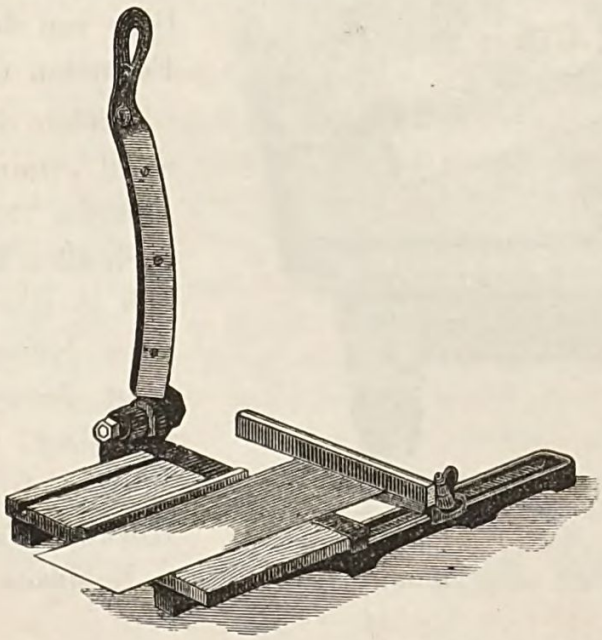


Fig. 72. Messer zum Zerschneiden des Cartons.

Eine andere Form eines Schneidemessers für Carton zeigt Fig. 72. In der Figur sind die Vorrichtungen angedeutet, um den Carton in beliebiger Grösse gleichmässig schneiden zu können.

NEUNZEHNTES CAPITEL.

DAS FERTIGMACHEN DER COPIEN.

I. Das Zerscheiden der Abdrücke.

Die fertigen Bilder werden mittels der Scheere oder des Messers ausgeschnitten; in letzterem Falle benutzt man als Unterlage Holz, Zinkblech oder Glas. Feuchte Bilder können nur mit der Scheere beschnitten werden; doppelt albuminirte Albumin-Papiere lässt man vor dem Aufkleben nicht trocknen, da sie darüber leicht rissig werden. Zum Ausschneiden der Abdrücke findet man im Handel Modelle aus starkem Glas von den gebräuchlichen Formaten (s. S. 133).

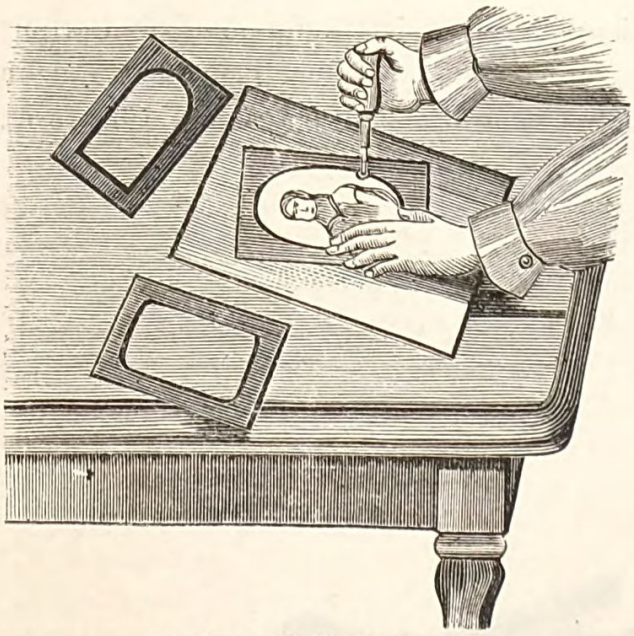


Fig. 73. Stahl-Trimmer.

Gute Dienste leistet der Stahl-Trimmer, d. i. ein kleines scharfes Stahlrädchen, das nach allen Richtungen beweglich in einer hölzernen Handhabe befestigt ist; Fig. 73 zeigt dessen Gebrauch; man schneidet mittels Blechschablonen sowohl nasse als trockene Papiere.

Fig. 74 zeigt die neuere Form von Robinson's Trimmer nach Wilson[1]).

Da es wünschenswerth ist, dass die Visitkarten sämmtlich von gleicher Grösse mit scharfen Ecken geschnitten werden, so construirte A. Scheller[2]) in New York

1) E. Wilson, Niederlage phot. Utensilien. Philadelphia. 921 Chestnut St.

2) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 170, S. 185. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 127.

eine Maschine zum Ausschneiden der Bilder (Fig. 75 bis 77). *A* ist ein Tisch aus Holz (Fig. 75) in geneigter Stellung an dem gusseisernen Gestelle *B* befestigt, welches mittels zwei Schrauben bei *a* an einem Tisch befestigt ist. Zwei Säulen *b*, die sich von dem vorderen Ende des Gestelles erheben, bilden die Führung für den gusseisernen Rahmen *C*, an welchem das Messer *D* mittels Schrauben befestigt ist. Die Schneide des Messers (Fig. 76) hat eine gegen die vordere Kante des Tisches geneigte Stellung, so dass dieselbe an ihrem niedrigsten Ende zu schneiden anfängt und einen ziehenden oder Scheerenschnitt hervorbringt. Die vordere Kante des Tisches ist mit einem Stahlstreifen *C* versehen, der genau bis an die innere Fläche des Messers vorsteht. Die vordere Kante des Messers ist abgeschrägt und geschärft, so dass die Stelle der feststehenden Schneide eine Scheere vertritt, während das Messer *D* die bewegliche Klinge vorstellt. Der Streifen *C* ist am Tische mit Schrauben in solcher

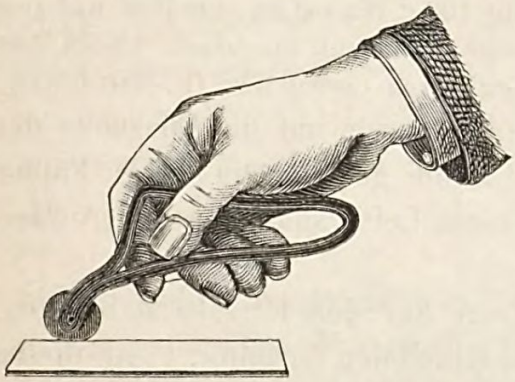


Fig. 74. Trimmer.

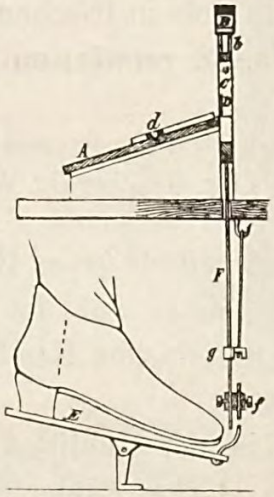


Fig. 75.

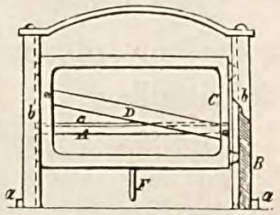


Fig. 76.

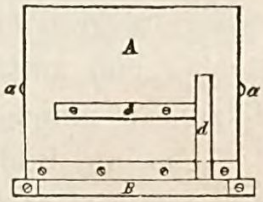


Fig. 77.

Schneide-Maschine.

Weise befestigt, dass er leicht abgenommen, geschärft und wieder in der gewünschten Lage befestigt werden kann. Seine vordere Kante sollte immer genau mit der inneren Fläche des Messers in Berührung sein, um zu vermeiden, dass das Karten-Papier zwischen den Schneiden eingeklemmt wird.

Auf der Fläche des Tisches sind Streifen *D* von Holz oder Metall (Fig. 77) angeschraubt und so eingestellt, dass sie eine Art Lehne bilden, wonach die Grösse der zu schneidenden Karten je nach Bedarf geregelt wird. Der Rahmen *f* wird durch einen Fusstritt *E* in Bewegung gesetzt, welcher durch eine Stange *F* mit dem Rahmen in Verbindung steht. Die Länge der Stange *T* kann vermöge einer Kuppelung je nach der Höhe des Tisches verändert werden. Ausserdem ist die Stange mit einem verstellbaren Haken *d* versehen, welcher mittels einer Feder von Kautschuk mit einem anderen Haken in Verbindung ist, der in die untere Fläche des die Maschine tragenden Tisches eingetrieben ist. Durch diese Feder wird der Rahmen mit dem Messer wieder in die Höhe gehoben, sobald der Druck des Fusses auf dem Tritt nachlässt.

II. Das Aufkleben der Bilder.

Das Aufkleben (Aufziehen) der Papierbilder auf den Carton geschieht meistens mittels Stärkekleister. Andere Klebemittel, wie

Gelatine[3]), Gummi, Dextrin, Mischungen von Stärke und Gelatine, Kautschuk u. a. wurden oft empfohlen und sind gleichfalls gut brauchbar.

Man stellt guten Stärkekleister her, indem man 20 g feine gepulverte Weizenstärke mit 10 bis 20 ccm Wasser anrührt und diesen Brei in 250 ccm siedendes Wasser langsam unter Umrühren einträgt. Es entsteht ein durchsichtiger Kleister; ist er durch den Gehalt von unverkleisterter Stärke trübe, so kocht man den Kleister noch einige Minuten. Man rührt ihn tüchtig um, seiht ihn durch Musselin oder drückt ihn durch Leinen. Zusatz von ein wenig Ammoniak oder 10 Tropfen einer wässerigen Lösung von Carbolsäure (1 : 10) oder beide zusammen auf 1 l Kleister macht ihn haltbar. Auch Thymol wirkt gut antiseptisch.

Der Kleister soll stets in frischem Zustand verwendet werden; alter, sauer gewordener Kleister zerstört mit der Zeit die Albuminbilder, indem sie vergilben.

Schwier[4]) empfiehlt 10 g Arrow-root mit 100 g Wasser zu verreiben und zum Kochen zu erhitzen und 1 g Gelatine (in Wasser gequollen) zuzusetzen. Nach dem Erkalten fügt man 10 g einer alkoholischen Lösung von Carbolsäure (1 : 100) hinzu.

Der Kleister wird mittels eines Borstenpinsels auf die Rückseite der Papiere[5]) gestrichen, diese auf den Carton gelegt, ein Blatt Papier darüber und mittels der flachen Hand, eines Leinwandballens oder eines Holzlineals angepresst.

Um die Bilder in der richtigen Lage auf den Carton zu bringen, legt man ein grosses starkes Papier mit Hilfslinien darunter. Auf dieses ist die Grösse des Cartons mit vier über die Ecken verlängerten Linien vorgezeichnet; man kann nun den Carton leicht genau darauflegen. Ausserdem zieht man vier andere Linien auf dem Papier, welche den verlängerten Seitenlinien des Bildes entsprechen und zugleich seine Lage zum Carton angeben. Trotzdem diese Linien ziemlich weit vom Innern des Cartons abstehen, kann man doch die richtige Lage des Bildes sehr sicher schätzen[6]).

Starnes gab folgende Hilfsvorrichtung an[7]): Man schneidet aus starkem Carton vier Stücke AA und BB von der in der Fig. 78 ange-

3) Man nimmt guten säurefreien Kölnerleim oder Gelatine und löst ihn in Wasser (ungefähr 1 : 20). Die über Nacht flach gepressten und getrockneten Bilder werden beschnitten, mit Leim bestrichen und angedrückt. Die Arbeit geht nicht so rasch wie mit Kleister vor sich und die Ecken und Ränder der Bilder springen leicht vom Carton los (Phot. Wochenbl. 1886. S. 254).

4) Deutscher phot. Kalender. 1886. S. 128.

5) Am leichtesten lassen sich halbfeuchte Papiere aufkleben. Völlig trockene Papiere haften weniger gut und stehen nach dem Trocknen namentlich an den Rändern in die Höhe.

6) Stolze, Phot. Wochenbl. 1885. S. 391.

7) Phot. News. 1885. S. 706. Pizzighelli, Phot. f. Touristen. 1886. S. 355.

deuteten Form aus und befestigt erstere (AA) auf ein Reissbrett in solcher Lage, dass der zu verwendende Carton gerade zwischen die ausgeschnittenen Ecken hineinpasst. Auf die Cartonstücke werden nun jene Stücke BB befestigt und man lässt diese so weit vorstehen, das das Bild ED, wenn es mit zwei Ecken in die Ausschnitte gelegt wird. genau die richtige Stelle auf dem Carton einnimmt.

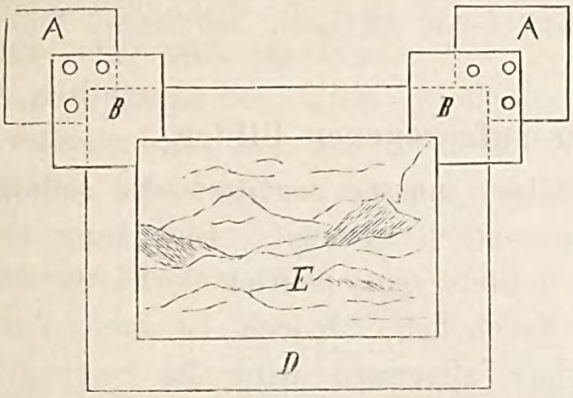


Fig. 78. Aufkleben der Bilder.

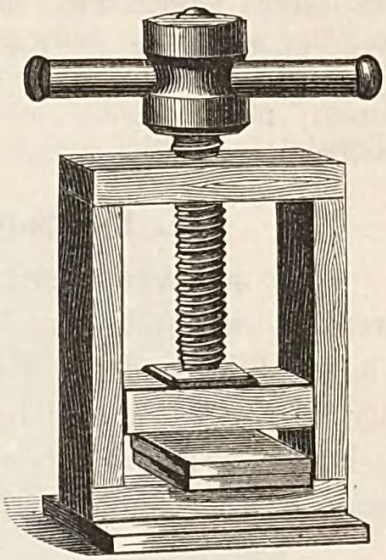


Fig. 79 Bilderpresse.

Die aufgezogenen Bilder kann man frei trocknen lassen. Presst man sie in halbtrockenem Zustande zwischen Brettern oder in einer kleinen Schraubenpresse nach Fig. 79 (nach Art der Serviettenpressen) so legen sie sich flach.

Die Bilder werfen sich nach dem Trocknen, d. h. sie krümmen sich nach der Bildseite. Spannt man sie (mit der Albuminschicht nach aussen) noch feucht in einen Rahmen, so dass der Carton in die entgegengesetzte Richtung gedrängt wird (s. Fig. 80) so kann man dem vorbeugen.

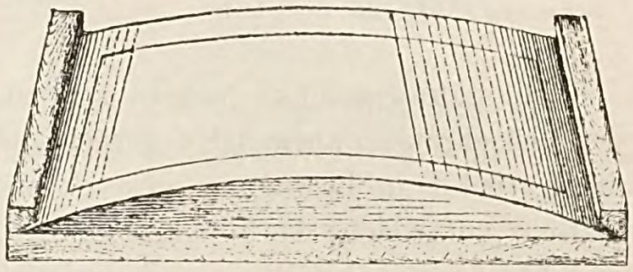


Fig. 80. Spannen der Bilder.

Da das Werfen der Bilder besonders dann eintritt, wenn das feuchte Albumin-Papier auf den trockenen Carton gespannt wird, so kann man diesem Uebelstande leicht vorbeugen. Man befeuchtet die Cartons vor der Verwendung beiderseits mit einem Schwamm, beschwert sie flach und lässt sie eine Stunde lang liegen. Die Feuchtigkeit zieht sich in die Masse und die aufgezogenen Bilder trocknen dann gleichmässig und ohne sich zu werfen, an.

Das „trockene Aufziehen auf Carton“ mit der Satinirmaschine geht wesentlich langsamer vor sich als das übliche feuchte Aufziehen mit Kleister. Es hat besonders dann einen Werth, wenn man Gelatineemulsions-Papiere etc. auf Carton spannen will, ohne den Glanz zu vermindern. Auch gewöhnliche Albumindrucke erhalten dadurch hohen spiegelartigen Glanz. Man putzt fehlerfreie Spiegelplatten mit

mit Grüne'schem Plattenputzpulver und belegt sie möglichst dicht (mit der Albuminschicht aufs Glas) mit den aus dem Wasser genommenen Bildern; dann breitet man Kautschukstoff darüber und quetscht die Bilder gut mit der Kautschukwalze oder dem Quetscher fest. Die Platten werden nun aufrecht bis zum oberflächlichen Trocknen hingestellt. Man streicht starke Dextrinlösung oder Kleister darüber, lässt an der Luft trocknen und hebt die Blätter mit Hilfe einer untergeschobenen Messerspitze ab, wonach sie spiegelblank erhalten werden. Die zugeschnittenen Bilder werden auf befeuchteten Carton gelegt und beides (ohne sie zu verrücken) durch die Satinirmaschine gezogen; es haftet fest und bewahrt seinen Spiegelglanz. Naturcarton kann durch Eintauchen in Wasser befeuchtet werden; Emaillecarton wird mit einem Schwamm benetzt; für Glacécarton müssen die Bilder selbst mit einem befeuchteten Pinsel bestrichen werden[8]).

III. Das Satiniren der aufgezogenen Bilder.

Die auf Carton aufgezogenen Bilder müssen geglättet oder satinirt werden, wodurch ihr Aussehen wesentlich gewinnt. Dies kann bei kleinen Bildern durch Ueberfahren mittels eines polirten Achates von der in Fig. 81 abgebildeten Form geschehen. Jedoch ist diese Vorrichtung wenig in Gebrauch sondern allgemein wird die Satinirmaschine benutzt.

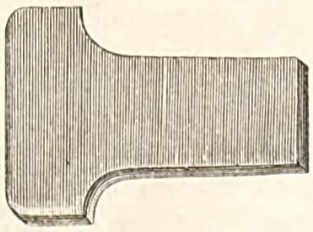


Fig. 81.
Achat zum Glätten der Papierbilder.

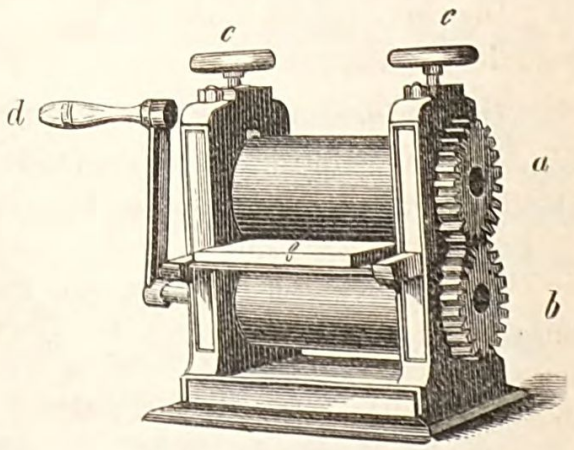


Fig. 82. Satinirmaschine.

Die Satinirmaschine besteht aus zwei Stahlwalzen *a b*, welche durch die Stellschrauben aneinander gerückt werden können. Sie werden durch die Kurbel *d* in Bewegung gesetzt und dann wird eine polirte Stahlplatte *e*, auf welche das Bild gelegt wird, hindurchgezogen. Die Walzen *a* und *b* müssen sorgfältig parallel gestellt werden.

Das Satiniren der Bilder geschieht auf folgende Weise:

Man legt die Stahlplatte auf starken Filzpappendeckel, die polirte Seite nach oben, auf diese das zu satinirende Bild und bedeckt dieses wiederum mit einem Bogen Papier. Diese vier Theile schiebt man nun zwischen die beiden Walzen und schraubt dieselben mittels der Spindel-,

8) Dr. Stolze, Phot. Wochenbl. 1886. S. 235.

resp. mittels der Centralstellung so zusammen, dass die obere Walze einen hinreichend starken Druck auf die darunter liegende Pappe ausübt. Mittels Drehen der Kurbel werden nun die vier aufeinanderliegenden Theile durch die Walzen bis zum Ende durchgezogen; ist das Bild hiernach noch nicht hinreichend satinirt, so wiederholt man die Manipulation unter Anwendung von grösserem Druck der Centralstellung. Es ist nothwendig, zur Erhaltung der Maschine darauf zu achten, dass die zum Schmieren bestimmten Löcher stets hinreichend mit Baumöl oder Knochenöl versehen sind, damit bei starkem Druck keine Reibung der Maschinentheile entstehen kann, welche bei längerem Gebrauch nachtheilig werden würde. Die anzuwendende Pappe muss glatt sein, daher zu diesem Zwecke Saugpappe empfohlen wird.

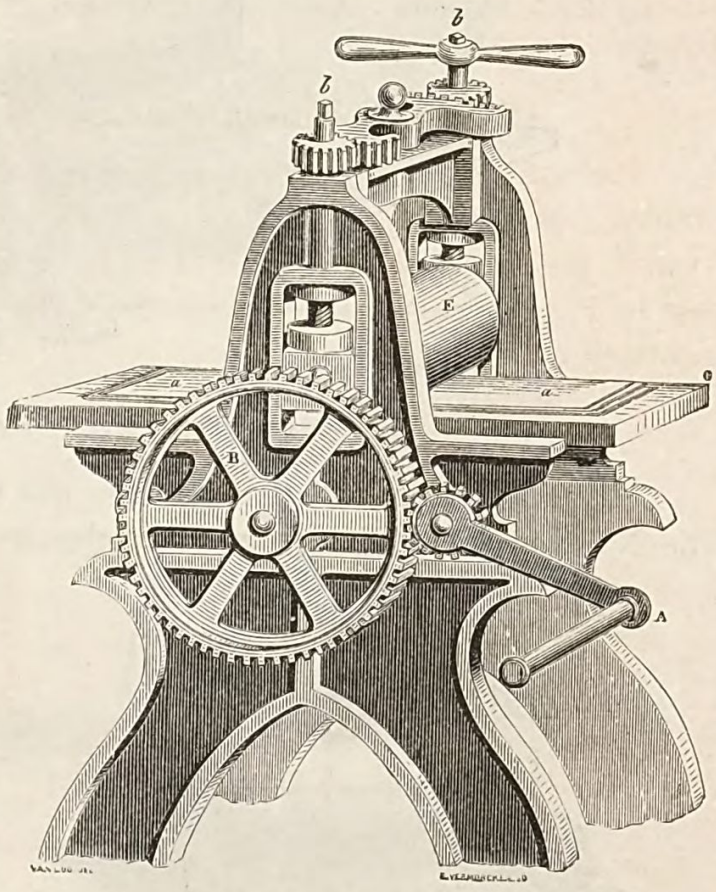


Fig. 83. Satinirmaschine.

Die in Fig. 83 dargestellte Satinirmaschine besteht aus einem gestählten Eisencylinder, dessen Polster in vertikaler Richtung beweglich sind, wozu ein oben angebrachter Doppelhebel dient. Die auf der einen Seite bewirkte Bewegung wird der andern durch ein Halbrad mit vorspringenden Zähnen mitgetheilt, doch müssen ganz kleine Bewegungen direct auf jeder Seite ausgeführt werden. Die Kopfstücke verschieben beim Drehen zwei Schrauben, welche die Polster in Bewegung setzen. Diese gleiten in Eisenleisten sanft und stetig auf und ab.

Die andere Abtheilung des Apparates besteht entweder aus einer gusseisernen Platte oder aus einer hochpolirten Stahlplatte oder aus einem sehr glatten lithographischen Steine. Ein grosses Rad, in dessen Zähne ein kleineres eingreift, welches von einem sehr langen Hebel bewegt wird, gibt diesem Theile eine Bewegung nach rückwärts und vorwärts.

Fig. 84 zeigt uns eine englische Satinirpresse, welche nach demselben Prinzipe wie die oben beschriebene construirt ist, mit dem ein-

zigen Unterschiede, dass die Polster besonders gestellt werden. Die Stahlplatte wird von einem Holzbrett getragen, welches auf einem Cylinder aus Gusseisen sich bewegt, der in unserer Figur nicht sichtbar ist.

Die zu satinirenden Bilder werden so auf die Stahlplatte gelegt, dass ihre Rückseite den Cylinder berührt.

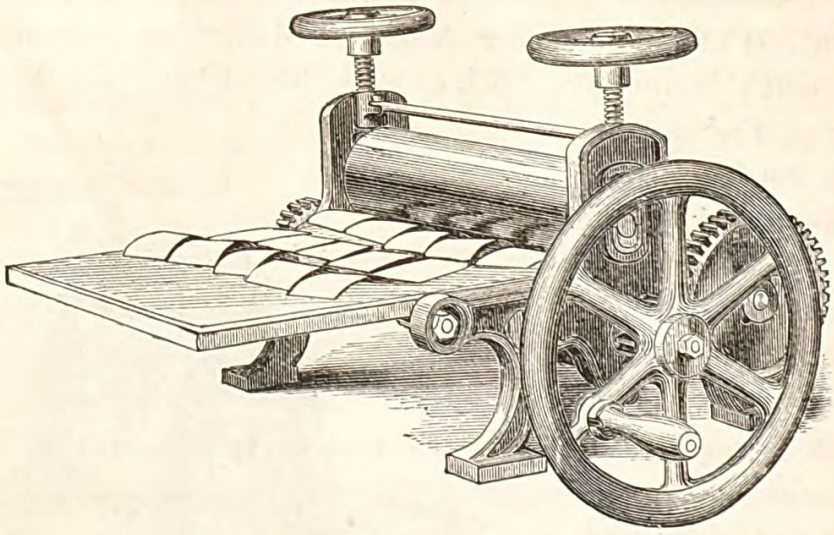


Fig 84. Englische Satinirpresse.

Fig. 85 zeigt eine Satinirmaschine mit Centralstellung, bei welcher die Näherung oder Entfernung der oberen Walze *a* und der unteren (in der Figur nicht sichtbaren) *b*, gleichzeitig mittels des Rades *c* erfolgt. Bei dieser Anordnung wird die parallele Stellung der Walzen nicht geändert, sobald sie einmal mittels der Stellschrauben *f f* eingestellt ist. Die Stahlplatte *d* ist fein polirt und das Bild wird mit der Albuminschicht darauf gelegt. Durch Drehen der Kurbel *e* wird das Bild durchgezogen.

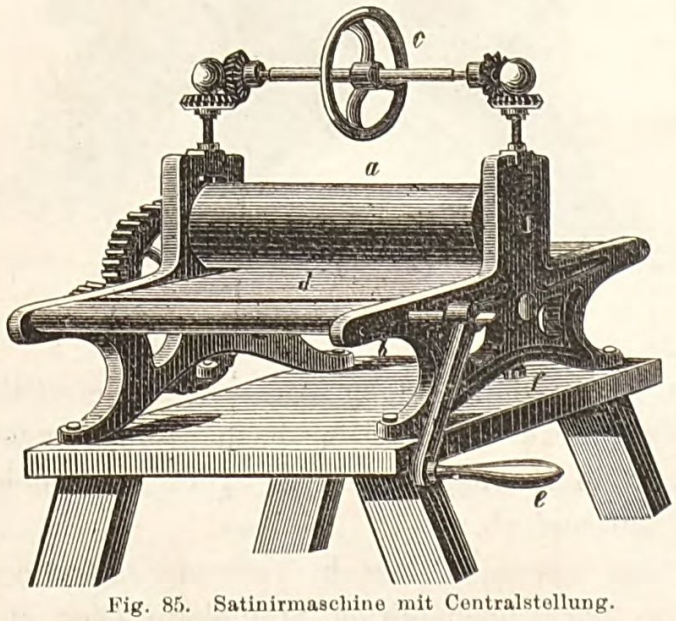


Fig. 85. Satinirmaschine mit Centralstellung.

Eine andere Form einer Satinirmaschine mit Centralstellung der Walzen ist in Fig. 86 abgebildet.

Für kleinere Bildformate ist die Construction der Satinirmaschine einfacher. Die Stahlplatte bleibt weg und man zieht die Bilder bloss durch zwei polirte Stahlwalzen.

In neuerer Zeit sind Heiss-Satinirmaschinen sehr beliebt geworden, bei welchen die Bilder über eine erhitzte polirte Stahlplatte gepresst werden, wodurch sie einen sehr hohen Glanz erhalten, der das Wachsen und Emailliren fast überflüssig macht.

Die in Fig. 87 oder Fig. 89 abgebildete Maschine wird mit vier Schrauben festgeschraubt.

Um die Maschine leicht reinigen zu können, ist bei neueren Einrichtungen die Walze *D* beweglich gemacht (Fig. 88), so dass man sie in die Höhe klappen kann.

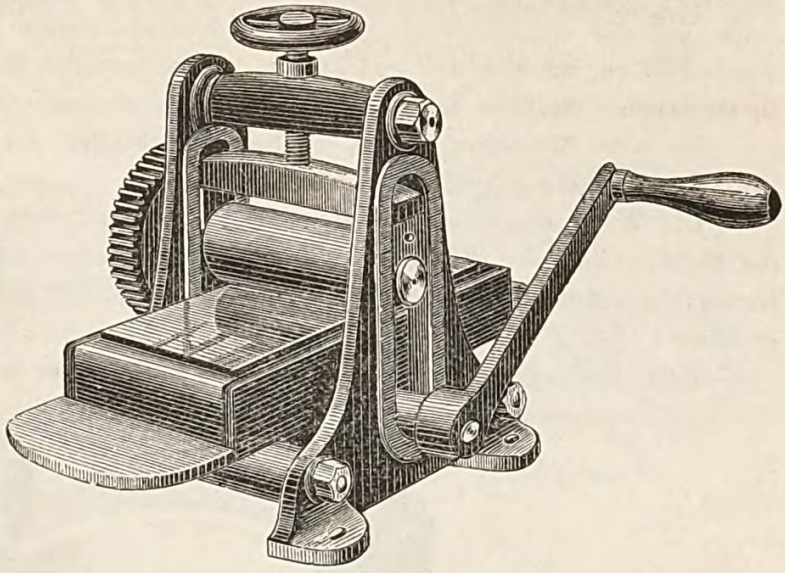


Fig. 86. Satinirmaschine mit Centralstellung.

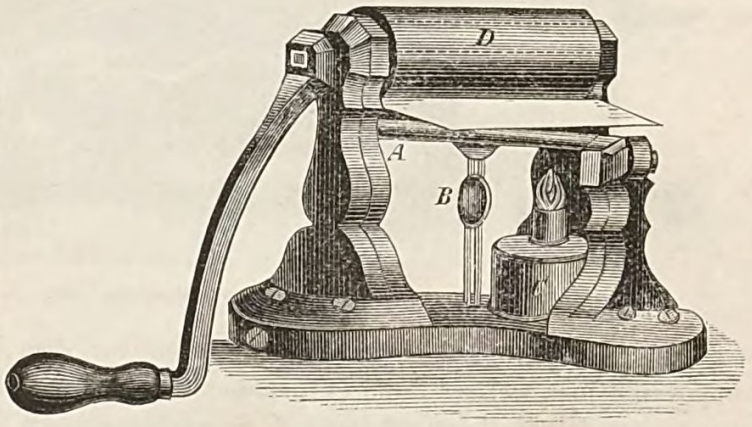


Fig. 87. Heiss-Satinirmaschine.

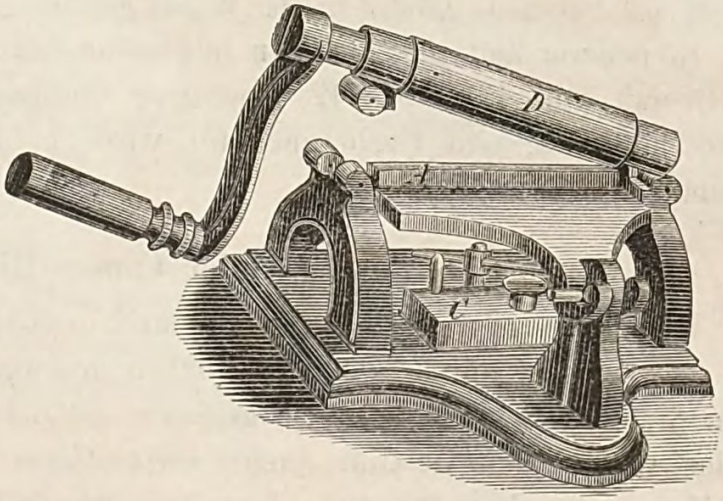


Fig. 88. Heiss-Satinirmaschine.

Vor dem Anheizen legt man einen zusammengefalteten Streifen Fliess-Papier zwischen Walze *D* und Metallschiene *A*, um zu verhüten, dass sie beim Heizen rostet. Zum Heizen bedient man sich der beigegebenen Spiritus-Lampe *C*. Die Metallschine muss soweit erwärmt werden, dass sie zischt, wenn man mit nassem Finger darüber streicht. Wenn die Bilder beim Satiniren blasig werden, so verkleinere man die Flamme, indem man den Docht mit dem beigegebenen Eisenstifte zurückdrückt. Zeigen sich beim Gebrauch der Maschine Schrammen auf der Bildfläche, so zieht man den Stift an der Kurbelseite heraus, klappt die Walze in die Höhe und putzt mit dem bei-

gegebenen Schmirgelholz, welches vorher geölt werden muss, die Metallschiene gehörig ab. Diese Operation kann während des Gebrauchs selbst gemacht werden, ohne dass die Arbeit dadurch auf längere Zeit unterbrochen zu werden braucht. Man kann auch einen auf der unteren Seite gewachsten Streifen Carton von der Breite der Walze durchsatiniren, um Schmutz und Fasern, welche zuweilen auf dem Metall sitzen bleiben, zu entfernen. Endlich lässt sich die Metallschiene auch mit Oelstein glätten.

Zu jeder Maschine gehört ein Stift zum Stellen der Schraube *B*, eine Lampe, Schrauben, Schmirgelholz, Seife und Wachs.

Die Walze muss vor dem ersten Gebrauch gründlich gereinigt werden, ebenso die Metallschiene. — Zum Reingen eignet sich Aether am besten. Ferner muss der Kleister zum Aufziehen sehr gut sein und gleichmässig aufgetragen werden, sonst gibt es Blasen.

Beim Heizen beschlägt die Walze und muss daher trocken gerieben werden.

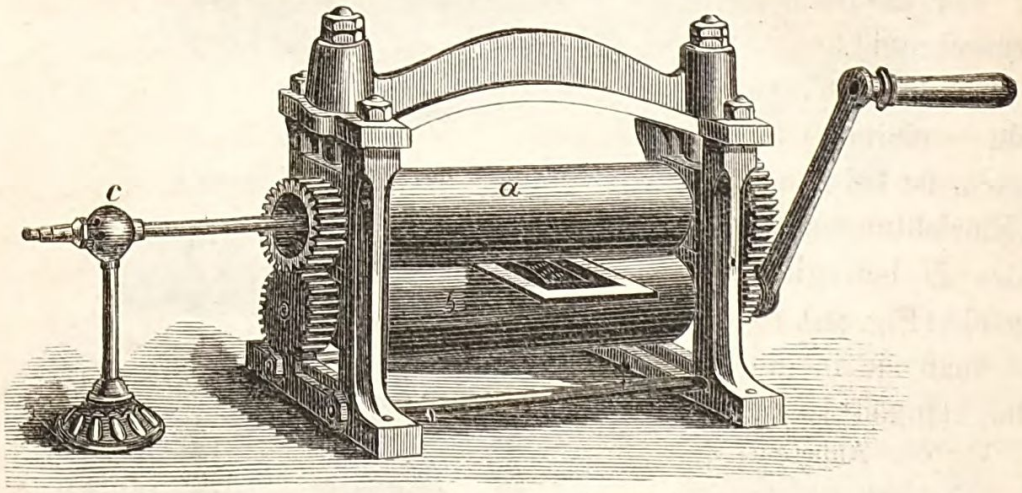


Fig. 89. Heiss-Satinirmaschine.

Die auf Carton geklebten Bilder müssen vor dem Durchziehen mit einer Auflösung von feiner weisser Seife (Venetianer-Seife) in Alkohol mittels eines Läppchens abgerieben und getrocknet werden. K. Schwier benutzt als Tinctur zum Heiss-Satiniren (sog. „Lubricator“) eine Lösung von 1 Theil Cetaceum (Wallrossfett), 1 Theil Oelseife und 100 Theile Alkohol (in der Wärme gelöst).

In neuerer Zeit gibt Marion in London den Heiss-Satinirmaschinen die Gestalt von Fig. 89. Es sind zwei Stahlwalzen (*a b*), wovon die obere hohl ist; ein Gasbrenner (*c*) wird im Innern der Walze (*a*) entzündet und erwärmt sie.

IV. Bombée- oder Camée-Bilder.

Bombée- oder Camée-Bilder sind oval copirte, medaillonartige Porträte, welche mittels Pressen erhaben geprägt werden. Diese Bildform war zu Beginn der Siebzigerjahre besonders gebräuchlich. Die Bilder werden mit Gelatine (nebst etwas Glycerin) „emaillirt“ und in Hohlform von Fig. 90 und dann in eine hölzerne Schraubenpresse (s. S. 139) gebracht; besser sind eiserne Pressen (Fig. 91) mit entsprechenden Schablonen.

Camee- oder Medaillon-Bilder mit mattem Rand erhält man, wenn man das Bild im Oval druckt, einen Tonrand anbringt und gelatinirt. Dann schneidet man aus Sand-Papier eine Schablone aus, so dass nur der Rand (nicht aber das Bild) bedeckt ist und zieht durch die Satinirmaschine[9]).

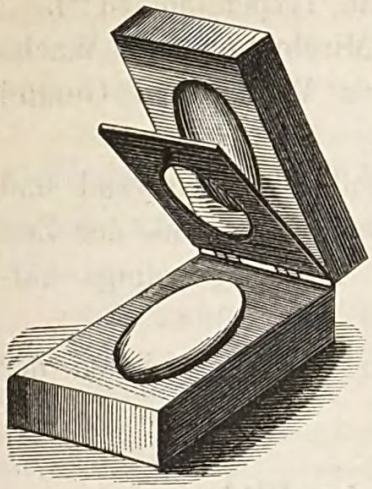


Fig. 90. Hohlform.

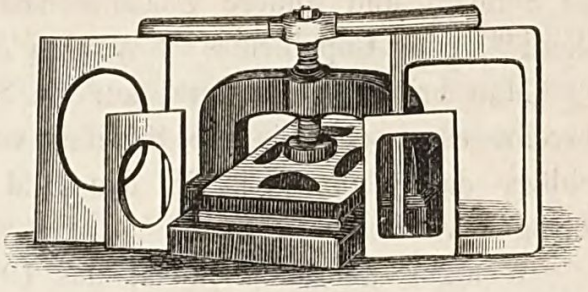


Fig. 91. Eiserne Schraubenpresse.

Plaque-Bilder auch Majolika-Bilder genannt, sind vignettirte Cabinet-Bilder auf weisser runder Fläche, umgeben von grauem Rand; sie sind tellerartig vertieft gepresst. Man bedient sich der Camée-Presse und eigener Hohlformen.

V. Retouchiren und Poliren der Papierbilder.

Nach dem Satiniren werden die Abdrücke retouchirt, um kleine Fehler (Punkte etc.) zu verbessern. Man bedient sich Wasserfarben (mit starkem Gummi oder Eiweissgehalt) oder auch des Bleistiftes. Wenn man die betreffende Stelle mit gepulverter Ossa Sepia matt schleift greifen die Farben gut an.

Häufig werden sie mit Anilinfarben oder Wasserfarben colorirt.

Jean Baptiste Germeuil-Bonmaud in Paris liess im Jahre 1878 ein Verfahren zur Herstellung colorirter Bilder patentiren, welches darin besteht, dass man zuerst auf gesilbertem Albumin-Papier einen schwachen Abdruck macht und fixirt, ihn mit Aquarellfarben und Gummi colorirt, neuerdings mit gesalzenem Eiweiss überzieht, silbert und das Bild abermals unter demselben Negativ dem Lichte aussetzt. Durch das Zwischenlegen der Farbenschicht zwischen zwei Albuminschichten (wovon jede unlöslich ist) sollen sehr hübsche Effecte erzielt werden[10]).

Die Copien werden schliesslich mit einem Firniss oder Glanzwachs (sog. „Cerat") polirt.

Das Glanzwachs stellt man her aus Wachs und Terpentinöl oder Lavendelöl[11]). Zusatz von etwas Harzfirniss wirkt günstig und erhöht den Glanz. Statt Wachs kann man Erdwachs benutzen[12]).

---

9) Dunmore, Phot. Archiv. 1876. S. 19.

10) Phot. Archiv. 1879. S. 102.

11) Belloc nahm gleiche Theile Wachs und Lavendelöl (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 20).

12) Ashman, Phot. Archiv. 1885, S. 176.

Der Verfasser benutzt folgende Mischung: 100 g weisses Wachs werden geschmolzen und eine Mischung von 100 g rectificirtem Terpentinöl mit 4 g dickem Dammar-Firniss[13]) hineingerührt. Die Mischung soll salbenartig sein; ist sie zu hart, so fügt man Terpentinöl zu[14]).

Auch eine Lösung von Wachs in Aether; Mischungen von Wachs mit Seife[15]) und andere Zusammensetzungen mit Wachs und Gummi Elemi[16]) oder Copalfirniss[17]) wurden empfohlen.

Man bringt etwas Cerat auf ein Stück Flanell oder Leinwand und verreibt es rasch, bis die Streifen verschwunden sind. Mit der Zeit schlägt das Glanzwachs in das Bild ein und muss neuerdings aufgetragen werden.

Weniger gebräuchlich ist das Uebergiessen oder Bestreichen der Abdrücke mit Firnissen[18]).

VI. Gelatiniren oder Emailliren der Bilder.

Um auf den Albuminbildern eine spiegelglänzende Oberfläche zu erzeugen, welche mitunter Modesache ist, ertheilt man ihnen die polirte Oberfläche des Spiegelglases durch Anpressen (s. S. 139) oder eine eigenthümliche Methode des Gelatinirens, welche man auch Emailliren nennt.

Die fertigen, ziemlich dunkel (kalt purpurschwarz) getonten Bilder werden retouchirt; ist viel mit Wasserfarbe retouchirt worden, so deckt man die Stellen oder das ganze Bild mit Rohcollodion, damit die Farbe im Gelatinebad nicht auflöst.

Andererseits reibt man eine gut polirte Spiegelglasplatte mit Talk- oder Wachs-Benzin-Lösung gut ab, umrandet mit Eiweiss oder Benzin-Kautschuk (s. Bd. II, S. 143), damit die Collodionschicht am Rande haftet. Man trägt nun das Collodion (1 Theil Pyroxylin, 50 Theile Alkohol, 75 Theile Aether und ein wenig Ricinusöl) auf, lässt sie 6 Stunden oder einen Tag stehen und nun sind sie zum Auflegen der Bilder bereit.

---

13) Lösung von Dammarharz in Terpentinöl.

14) Eder, Jahrb. f. Phot. 1887. S. 367.

15) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 73.

16) Z. B. Adam Salomon's Wachsmischung: 100 Theile Wachs, 2 Theile Gummi Elemi, 40 Theile Benzol, 60 Theile Lavendelöl, 3 Theile Spicköl (Pizzighelli, Phot. f. Amateure. 1886. S. 357). — Wothly schmolz 90 Theile Wachs, 30 Theile Elemiharz, fügte Lavendelöl bis zur Salbenconsistenz und dann 2 Theile alkoholische Schellacklösung hinzu (Haugh's Repetitorium d. Phot. 1875. S. 125).

17) M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 7.

18) Als Papierbilderfirniss benutzt Dr. Jacobsen eine Lösung von 1 Theil gewöhnlicher Harzseife in 10 Theilen Alkohol, womit das Bild überrieben wird. — Ein anderer Lack besteht aus: 80 Theilen Schellack, 16 Theilen Mastix gelöst in 240 Theilen starkem Alkohol, worauf man 1 Theil Copaivabalsam, 1 Theil Canadabalsam zusetzt; man giesst den Lack auf und lässt horizontal trocknen. — Oder: Man schüttelt 20 Theile Kampfer und 80 Theile gepulvertes Copalharz mit 250 Theilen Aether, bis letzterer theilweise gelöst ist und giesst 90 Theile Alkohol und 5 Theile Terpentinöl zu. Nach mehrtägigem Stehen giesst man die obere Schicht ab (Liesegang a. a. O.).

Die Bilder werden in eine lauwarme klare filtrirte Gelatinelösung (1 : 8) untergetaucht und nach $^1/_2$—1 Minute herausgenommen und (ohne abtropfen zu lassen) auf die vorher erwärmte collodionirte Glasplatte zerlegt. Die Eiweissschicht kommt auf die Collodionschicht zu liegen und man drückt beide zusammen[19]). Blasenbildung ist völlig zu vermeiden. Dann trocknet man in einem mässig warmen Zimmer[20]). Nach 12—15 Stunden sind die Papiere trocken. Man schneidet die Ränder mit einem scharfen Messer ein und hebt das Bild ab.

Neben der Methode des Gelatinirens der Papierbilder, welche die wirksamste aber auch die umständlichste Methode ist, kann man auch mittels des Collodionirens den Albuminbildern eine spiegelglatte Oberfläche ertheilen.

Nach England und Liesegang[21]) reibt man eine Glasplatte mit einer Wachs-Benzin-Lösung ab, giesst Rohcollodion auf, taucht die Platte nach dem Erstarren des Collodions in Wasser. Andererseits taucht man das Papierbild in Wasser, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat; sobald das Collodion, sowie das Albuminbild das Wasser angenommen haben, presst man letzteres auf die collodionirte Glasplatte, trocknet mit Fliess-Papier ab, überstreicht mit der Hand und lässt freiwillig trocknen. Man schneidet die Ränder ein und löst ab. Die Bilder gewinnen viel Glanz und grössere Tiefe. Die Bilder verlieren beim Aufkleben zwar wieder etwas an Glanz, behalten aber ihre Brillanz (Tiefe), was unter Umständen ein Vortheil gegenüber dem Gelatiniren ist, da nicht immer die stark spiegelnde Oberfläche beliebt ist.

Farbige (colorirte) Photographien können mit Gelatine emaillirt werden, wenn man dieselben mit Rohcollodion übergiesst und dann mit Hilfe eines Pinsels mit Gelatine überzieht, trocknet und dann unter Wasser auf Glas presst[22]).

VII. Fehler beim Copirprocess.

Kraftlosigkeit. Das Negativ ist zu durchsichtig oder das Silberbad zu schwach (siehe oben). Es fehlt dem Papiere an Leimung.

Zu grosse Kraft, d. h. zu grosser Gegensatz zwischen Licht und Schatten. Das Bild ist hart.

Mehliges Aussehen der albuminirten Bilder im Tonbade. Dieser Fehler zeigt sich häufig beim Albumin-Papier, selten beim einfach gesalzenen Papier. a. Eine Ursache kann im Alter des Albumin-Papiers liegen. b. Eine zweite mag aus der Natur des Papiers herrühren. Diesem Uebelstande kann man abhelfen, indem man vor dem Tonen das Papier etwa zehn Minuten in ein Bad legt, welches auf

19) Die Rückseite der Papiere reinigt man mit einem in warmes Wasser getauchten Schwamm.

20) Mitunter lösen sich die Ränder der Bilder ab. Man vermeidet dies, wenn man die Glasplatte mit den Bildern sofort nach dem Anpressen auf ein Tuch mit kalten Wasser legt, damit die Gelatine rasch erstarrt.

21) Phot. Archiv. 1881. S. 71; 1883. S. 7.

22) Ochs, Phot. Corresp. 1873. S. 26.

300 g Wasser 7 g essigsaures Natron enthält. Darauf lässt man abtropfen und bringt die Bilder in das Goldbad.

Weisse marmorartige Flecke. Ungenügende Einwirkung des Silbernitrats, weil das Papier zu kurze Zeit auf dem Silberbade war.

Schwarze marmorartige Flecke. Reduction des Silbers durch mechanische Unreinigkeiten an der Oberfläche des Silberbades.

Schwarze Flecke bei durchfallendem Lichte. a. Mechanische Verunreinigungen des Papieres (Metallpartikeln s. S. 54), die schon nach dem Silbern sichtbar werden. b Ungenügendes Fixiren (siehe oben).

Das Bild ist gelb in den Weissen und sieht verblichen aus. Fehler im Gesammtverfahren, wie schlechtes Tonbad, altes Fixirbad etc.

Die Bilder tonen nicht im Goldbade. a. Erschöpfung des Goldbades. b. Schlechte Qualität des Papiers. c. Allzu niedrige Temperatur. d. Im Positivsilberbade war zuviel Säure enthalten oder es enthielt Jodsilber.

Das Papier stosst beim Silbern das Silberbad ab. Dies rührt von zu grosser Trockenheit der Albuminschicht her (s. S. 74).

Die Albuminschicht wird rissig. Gegenmittel: Die Copien werden gleich feucht aufgeklebt (s. S. 136).

Eine mehr oder weniger matte rothe Farbe beim Herausnehmen aus dem Copirrahmen. Zu konzentrirtes Salzbad oder zu schwache Silberlösung.

Das Bild ist nach dem Fixiren roth. Ungenügendes Tonen.

Das Bild ist nach dem Fixiren blau. Zu starkes Tonen.

Die gefärbten und fixirten Bilder zeigen rothbraune Flecken und Streifen. Die Bilder klebten im Goldbade aneinander. Die Copien wurden mit fettigen oder unreinen Händen angefasst, so dass sie sich ungleichmässig vergolden (dieser Fehler ist schon im Goldbade sichtbar).

Blasen unter der Albuminschicht. Beim Auswaschen der Albuminbilder nach dem Fixiren entstehen mitunter „Blasen“ (Pocken oder Masern), indem sich die Albuminschicht vom Papiere abhebt. Beim Trocknen legen sie sich wieder an und hinterlassen aber Spuren. Als Ursache dieser Erscheinung wird ungleichmässige Ausdehnung der Schichten oder Entwicklung von Gasen aus sauren Bädern und hartem Wasser, das kohlensauren Kalk enthält (D. Just[23]), angesehen. Nach Grüne u. A. ist die Erscheinung auf starke Endosmose des Fixirnatrons in reines Wasser aufzufassen, welche die Schichte hebt[24]),

23) E. Just, Phot. Corresp. 1881. S. 285.

24) Phot. Mitth. Bd. 13. S. 209.

Schnauss[25]) gibt eine Zusammenstellung der Ansichten verschiedener Practiker über Blasenbildung: „Haugk sagt, die Blasen zeigen sich nur an solchen Papieren, die an zu heissen Tagen albuminirt wurden; ein etwas feuchtes Papier albuminirt zeigt diese Blasen nicht. — Liesegang empfahl früher: Langes Schwimmen auf dem Silberbade. Auch über die Stärke des Silberbades ist man nicht einig, einige empfehlen starkes, andere schwaches als Gegenmittel. — Carey Lea: Einschaltung eines verdünnten Fixirbades zwischen Fixiren und Auswaschen. — Henderson suchte die Ursache in zu stark geleimtem Papier, so dass das Albumin nicht eindringen kann. — Dunmore: Eintauchen des Papieres nach dem Silbern in starken Alkohol.

Nach Schnauss[26]) wird die Blasenbildung befördert durch: Starkes Albuminiren der Schicht; — alkalische Bäder; — unvollständiger Coagulirung der Eiweisschichte oder nicht völliger Adhäsion des Eiweisses an der Papierfläche — durch zu starke Fäulniss des Eiweiss — ferner: durch zu concentrirte Fixirlösungen[27]) und warme Lösungen.

Stark alkalische Goldbäder, sehr concentrirte Fixirnatronlösung befördert die Blasenbildung.

Sehr stark albuminirtes Papier bildet leichter Blasen; sind alle Bäder völlig neutral oder schwach alkalisch, so wird der Blasenbildung entgegengewirkt.

Gegenmittel: Man legt die Copien nach dem Vergolden in Weingeist, bis sie glasig werden, wäscht mit Wasser und fixirt dann[28]). — Oder: Man gibt auf 100 Theile Fixirbad 6 Theile Weingeist[29]).

Oder: Zusatz von $^1/_2$ Proc. Ammoniak zum Fixirbade[30]) (Vergl. S. 124).

Man empfahl auch blasiges Papier in schwachen Fixirbädern (1 : 30) durch 20 Minuten zu fixiren oder die in starken Fixirbädern fixirten Bilder allmählich in 2fach, 4fach, 8fach verdünnte Lösung und reines Wasser zu legen[31]) oder die Abdrücke vor dem Tonen und nach dem Tonen wieder in Kochsalz-Lösung zu bringen, welches Mittel aber nicht immer sicher wirkt[32]) oder man benutzt eine Mischung von Alaun und Kochsalz.

Man hat auch empfohlen die Bilder nach dem Vergolden zuerst in schwache Kochsalzlösung[33]) oder Alaunlösung zu bringen[34]) und dann erst zu waschen.

---

25) Phot. Corresp. 1873. S. 192; aus Phot. Archiv.

26) Phot. Corresp. 1887. S. 193; aus Phot. Archiv.

27) Friedrich, Phot. Corresp. 1873. S. 27.

28) Henress und Weise, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 305. Liesegang, Der Silberdruck. 1884.

29) Bernitz, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. Taylor, Phot. Corresp. 1876. S. 238.

30) Henress und Weise, Phot. Mitth Bd. 13, S. 305. Scharwächter, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30.

31) Roloff, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 209. — Dadurch sollen die endosmotischen Erscheinungen gemildert werden.

32) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot. 1878. S. 355.

33) Phot. Corresp. 1883. S. 172.

34) Hinsey, Phot. Arch. 1876. S. 251.

VIII. Abschwächen zu dunkler Albumincopien.

Zu dunkel copirte Abdrücke werden meistens bei Seite gelegt und in die Rückstände gegeben. Man kann sie jedoch noch brauchbar machen, wenn man sie mit einem der unten angegebenen Mittel abschwächt.

Nach Adam Salomon[35]) legt man die Abdrücke in eine Lösung von 0,6 g Cyankalium, 10 Tropfen Ammoniak und 1 l Wasser; dann wäscht man sie, vergl. S. 14.

Spiller zieht folgende Methoden dem Abschwächen mit Cyankalium vor. Das vergoldete Bild wird vor dem Fixiren in ein Bad von A) 1 Theil Kaliumbichromat, 6 Theilen Salzsäure und 480 Theilen Wasser, welches vor dem Gebrauch mit B) 20 Theilen Wasser verdünnt ist, gelegt. Bei der Einwirkung bildet sich Chlorsilber, welches sich beim Fixiren löst. — Leichter zu controliren ist das Bad, wenn man es nach dem Fixiren anwendet, dann muss aber in obiger Vorschrift Salpetersäure statt Salzsäure genommen werden, damit sich bei der Reaction lösliches salpetersaures Silber bildet[36]).

Man kann auch die Farmer'sche Lösung von rothem Blutlaugensalz und Fixirnatron (s. Bd. III, S. 254) zum Abschwächen der fixirten Copien benutzen, wie zuerst J. Carbutt[37]) angab. Man löst 30 g Fixirnatron in 500 ccm Wasser und fügt einige Tropfen bis mehrere Cubikcentimeter einer gesättigten Lösung von rothem Blutlaugensalz hinzu, worin die Copien bald lichter werden. Schliesslich wäscht man mit viel Wasser.

IX. Das Vergilben und Verblassen der Silberdrucke.

Die Silberdrucke, und zwar sowohl Bilder auf Salz-Papier, Stärke- als besonders auf Albumin-Papier, erleiden häufig mit der Zeit eine Veränderung, indem sie zuerst in den Weissen und Halbtönen gelblich werden und das Bild allmählich verblasst und zum Schluss fast völlig verschwindet.

Es erleiden jedoch nicht alle Silberdrucke diese Veränderung gleich rasch. Manche, welche ohne Sorgfalt hergestellt und aufbewahrt werden, vergilben schon nach wenigen Monaten; andererseits hat man Silberdrucke auf Albumin- oder Salz-Papier schon 30 Jahre lang unverändert aufbewahrt — ein Beweis, dass das Verblassen der Silberdrucke nicht nothwendig erfolgen muss, sondern durch verschiedene Nebeneinflüsse bewirkt wird.

35) Year-book of Phot. 1887. S. 207.
36) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 124.
37) Phot. Archiv. 1885. S. 33.

Die wahre Natur der gelben Silberverbindung in verblichenen Photographien ist noch unbekannt, wohl aber kennt man verschiedene Ursachen seiner Entstehung.

Hierbei spielt der Schwefel oder veränderliche Schwefelverbindungen eine Hauptrolle und Feuchtigkeit unterstützt das Verblassen bedeutend; auch Säuren (saurer Kleister, Alaun etc.) und Unreinigkeiten in dem Carton, auf welchen die Bilder aufgespannt sind, können die Ursache des Vergilbens sein.

Vergoldete Silberdrucke halten sich besser als nicht vergoldete, jedoch sind sie durchaus nicht geschützt vor dem Verblassen, ohne jedoch völlig zu verschwinden[38]). — Durch verschiedene Beobachtungen ist es wahrscheinlich gemacht, dass Eiweissbilder eine sehr grosse Haltbarkeit erlangen, wenn sie in einem Bade, das gleichzeitig unterschwefligsaures Natron und Chlorgold enthält, vergoldet werden. Ayres[39]) legte 1884 der London and Provincial photographic Association Albuminbilder vor, welche vor 25 Jahren hergestellt und in einem solchen Goldbade getont waren; sie waren völlig frisch und nicht vergilbt; dasselbe bestätigten Whaite und Liesegang[40]) an 20 oder 30 Jahre alten Bildern. Bilder, die mit dem alkalischen Goldbade getont waren, vergilbten inzwischen in kürzerer Zeit. Natürlich muss das gemischte Gold- und Fixirbad frisch sein, da es sich sonst zersetzt, eine schwefelnde Wirkung auf das Silberbad äussert und dieses wohl schön färbt, aber dem raschen Verbleichen zuführt.

Am wenigsten haltbar sind die in sauren Natronbädern ohne Gold durch blosse Schwefelung getonten Copien[41]).

Bilder, welche in altem oder zu sehr mit Silbersalzen gesättigtem Fixirnatron fixirt wurden, sind dem Verderben ausgesetzt; der Grund liegt in der schwefelnden Wirkung solcher Bäder (s. S. 113), ferner in der unvollständigen Entfernung der löslichen Silbersalze durch das ungenügende Fixirmittel, indem sich schwer lösliches unterschwefligsaures Silberoxydnatron (s. S. 123) bildet, wodurch die Copien im Lichte nachgilben.

Carey Lea hob 7 Jahre lang eine Anzahl verschieden getonter Silberdrucke auf, um ihre Dauerhaftigkeit zu erproben. Er erklärte, dass sich sämmtliche Drucke ohne Ausnahme dauerhaft erwiesen hatten und dass, wenn Silberdrucke gelb würden,

---

38) Bekanntlich besteht das Bild auf vergoldeten Silberdrucken nur zum kleineren Theile aus Gold (s. S. 22).

39) Phot. Archiv. 1884. S. 61.

40) Ebendaselbst.

41) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 217.

die Schuld einzig und allein an der nachlässigen Behandlung läge, indem man eine zu grosse Anzahl Bilder in eine kleine Quantität Fixirbad brachte[42]).

Dawson fand, dass Bilder auf Albumin-Papier leichter als solche auf Salz-Papier und diese leichter als solche mit der Silberoxydammoniak-Methode durch äussere Einflüsse angegriffen werden, obwohl die ersteren der Vergoldung bedürfen, die letzteren nicht (Phot. Wochenbl. 1886, S. 257).

Bilder, welche auf Jod-, Brom- oder Chlorsilber mittels Hervorrufung hergestellt sind, erweisen sich in den meisten Fällen haltbarer[43]). Wahrscheinlich widersteht das gröbere Korn des reducirten metallischen Silbers besser den chemischen und atmosphärischen Einflüssen, als die zarteren Albuminbilder, welche ihre dunkle Färbung zum Theile einem Gehalte an organischer Substanz oder einem Silbersuboxyd (s. S. 20) verdanken.

In den meisten Fällen ist das mangelhafte Auswaschen des unterschwefligsauren Natrons aus den Bildern der Grund des Vergilbens. Z. B. werden Albuminbilder, welche durch Aneinanderkleben oder Hohlliegen beim Waschen stellenweise noch Fixirnatron enthalten, gelbe Flecken bekommen[44]).

Nach Davanne und Girard (a. a. O.) führt jedes Agens, aus welchem sich Schwefel abscheidet, das Verblassen der Bilder herbei, das um so vollständiger eintritt, je mehr die Feuchtigkeit Zutritt hat. Die geschwefelten Bilder erscheinen gelb, während sonst das Schwefelsilber schwarz ist, was man durch feine Vertheilung oder geänderten Moleculazustand[45]) oder Existenz eines hypothetischen neuen Schwefelsilbers von höherem Schwefelgehalt[46]) zu erklären sucht.

Die chemische Analyse weist in allen vergilbten Photographien Schwefel nach, ferner in solchen, welche in einem schwefelnden Bade (altes Fixirnatron, Fixirnatron mit Säuren gemischt etc., s. S. 111) getont wurden, während in Bildern, welche gut in Fixirnatron fixirt wurden, nur unbedeutende Spuren von Schwefel nachzuweisen sind (Davanne und Girard[47]).

Andere fassen die Gelbfärbung der Bilder als gleichzeitigen Schwefelungs- und Oxydationsprocess auf, wobei sich schwefelsaures Silber bilden soll[48]). In der That

---

42) Phot. Mitth. 1877. Bd. 8, S. 264.

43) Entwicklungsbilder auf Silbersalzen mittels Gallussäure sind haltbarer als Albuminbilder (Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 217. Steinthal, Phot. Archiv. 1868. S. 279). — Entwicklungsbilder auf Bromsilber- oder Chlorsilbergelatine-Emulsion scheinen viel haltbarer zu sein als Albuminbilder (Brit. Journ. Phot. 1886. S. 582. Phot. Wochenbl. 1886. S. 408). — Albuminbilder vergilben in Schwefelwasserstoffgas schon nach 24 Stunden gänzlich, Bilder auf Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat hervorgerufen) zeigen kaum eine Spur einer Aenderung. Weniger haltbar sind directe Copien auf Chlorsilbergelatine-Papier ohne Entwicklung (E. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 23, S. 325).

44) Prümm, Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 82.

45) Davanne und Girard a. a. O.

46) Sutton, Phot. Notes. 1857. S. 362. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 466.

47) Bull. Soc. franç. 1855—1856. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 355.

48) Wawra, Phot. Corresp. 1865. S. 260.

zerstört Ozon rasch das Bild (s. S. 22). Jedoch kann in den gewöhnlichen vergilbten Bildern wohl das normale Silbersulfat nicht vorhanden sein, weil es sich sonst in Wasser auflösen müsste, wass nicht der Fall ist.

Hardwich[49]) zeigt, dass Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide das Bild anfangs dunkler färben, aber bei Zutritt von Feuchtigkeit bald zum Vergilben bringen. Ebenso bewirkt ein Gehalt der Bilder an unterschwefligsaurem Natron (in Folge schlechten Auswaschens) ein allmähliges Vergilben, indem das unterschwefligsaure Salz mit der Zeit das Silberbild zerstört. Sehr beschleunigend wirkt hierbei Feuchtigkeit; ferner Verbrennungsproducte von Leuchtgas (SO_2).

Crookes macht 1857 aufmerksam, dass das Vergilben der Copien wohl vom Entstehen einer Schwefelverbindung herrühren könne, aber nicht müsse (Liverpool, Phot. Journ. 1857. S. 234. Kreutzer, Jahresber. 1857. S. 234). In der That hat Vernier schon 1856 gezeigt, dass sich Copien, welche man durch Schwefelung in einem mit Essigsäure angesäuerten Fixirnatronbad färbte und dann in ein alkalisches Fixirbad legte und gut wusch, durch 7 Jahre unverändert und in voller Kraft erhielten (Lumière. 1858. S. 72. Cosmos. Bd. 9, S. 208. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 43).

Sehr oft ist der Carton schuld am Verblassen und Vergilben der Bilder. Unaufgezogene oder bloss am Rande aufgeklebte Bilder halten sich viel besser[50]). Auf Carton geklebte gehen meistens rascher zu Grunde. Offenbar wirken fremde Salze im Carton mit der Zeit schädlich auf das Silberbild.

Die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron im Carton, wozu es von den Fabrikanten als „Antichlor“ gegeben wird, ist wiederholt nachgewiesen worden und wurde schon von Lyte als Grund des Verbleichens der Bilder angegeben[51]). (Ueber die Probe im Carton auf Fixirnatron s. S. 131.)

Auch dunkle Cartons, welche mit sauern oder salzigen Farbbrühen gefärbt wurden, können schädlich wirken.

Broncestäubchen am Carton, vom Aufdrücken der Firma und Verzierung in Bronce herrührend, können die Ursache der partiellen Zerstörung des Albuminbildes sein. Roloff zeigte 1876 ein Bild im Berliner Verein zur Förderung der Photographie vor, welches er auf einen mit einer Broncelinie versehenen Visitkarten-Carton so geklebt hatte, dass die Broncelinie mit überklebt war. Dieselbe hatte an der betreffenden Stelle das Silber des Bildes zerstört und markirte sich rings herum als eine helle Linie. Diese Veränderung war nach etwa 6 Monaten eingetreten[52]).

Mitunter kann wohl auch der Fall eintreten, dass die Papiermasse an und für sich vergilbt, in diesem Falle würde jedoch das Bild nicht verblassen.

Ueber das rasche Vergilben des Papiers stellte J. Wiesner Versuche an, welche ergaben, dass die Papiere, welche Holzfaserstoff enthalten, im Lichte unter Oxydation sich stark gelb färben. Besonders wirksam sind die blauen und violetten Strahlen, während die weniger brechbaren Strahlen von geringem Einflusse sind. Deshalb ist Gaslicht fast ohne Einfluss auf das Vergilben. In der Toricelli'schen Leere zeigt das Papier im Sonnenlichte selbst nach Monaten kein Vergilben. (Dingl. Polytechn. Journ. 1886. S. 261 u. 386.)

---

49) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 212.

50) Brother's theilt die Beobachtung mit, dass unaufgeklebte Salzpapierbilder nach 30 Jahren unverändert waren, während dieselben auf Carton geklebt zerstört waren (Phot. Archiv. 1874. S. 33).

51) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 66.

52) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 81. — Junghans, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 82.

X. Wiederherstellung vergilbter Bilder.

Davanne und Girard empfahlen im Jahre 1855 zur Wiederherstellung vergilbter Papiercopien ein Bad von 5 g Chlorgold in 1 l Wasser und etwas Salzsäure, worin die Bilder 3—4 Stunden bleiben und dann nochmals mit Fixirnatron fixirt werden[53]).

Zur Wiederherstellung vergilbter Photographien (Albumin- oder Chlorsilberbilder) empfiehlt Lemling[54]), das Bild mit warmem Wasser vom Carton abzulösen, die Rückseite sorgfältig zu reinigen und dann mit einer Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 600 Theilen Wasser zu behandeln. Die Lichter werden hell, die Schatten röthlich. Die Behandlung gelingt immer, wenn die Bilder ursprünglich in einem Goldbade vergoldet worden waren.

Von vergilbten Bildern kann man in der Regel durch eine neuerliche photographische Aufnahme brauchbare Copien erhalten, weil die gelbliche Färbung des verblassten Bildes in der Photographie dunkel wiedergegeben wird.

XI. Das Verziehen der Papierbilder.

Jedes Papierbild erleidet beim Behandeln in verschiedenen Bädern und beim Aufkleben und Streichen auf Carton ein mehr oder weniger bedeutendes Verziehen.

Eiweiss-Papier zieht sich nach dem Trocknen stärker zusammen als Arrow-root-Papier[55]). Am stärksten verändert sich doppelt albuminirtes Papier. Prümm fand, dass ein Bogen sich im Wasser in der Breitenrichtung um 15—20 mm ausdehnte, d. i. 3—4 Proc., in der Längsrichtung aber nicht[56]).

Das Verziehen des Papieres geschieht fast ausschliesslich nach einer Richtung und zwar der Länge nach, d. i. in der Richtung des fortlaufenden aus der Maschine kommenden Bandes[57]).

Am stärksten ist die Ausdehnung der Albuminbilder, wenn man die Bilder bald nach dem Wässern aufklebt, ehe das Papier völlig trocken geworden ist[58]). Lässt man die Bilder nach dem Wässern völlig trocken

---

53) Bullet. de la Société franç. de Phot. 1855. S. 98.

54) Lemling, Die Photographie im Dienste der Industrie. Neuwied u. Leipzig. 1886.

55) Reyländer, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 316; aus Phot. News. 1877.

56) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 359. Lindner, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 29. Traut, Phot. Mitth. Bd. 21, S. 207.

57) Traut, Phot. Mitth. Bd. 21, S. 206. Lindner, Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 358.

58) Myer, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 103.

werden und zieht sie dann auf Carton auf, so ist von einer Verziehung kaum etwas zu bemerken[59]).

Ueber das Verziehen von Papierbildern nach verschiedenen Processen, gibt H. W. Vogel[60]) folgende Tabelle. Die getrockneten Bilder von 100 × 147 mm wurden mit Stärkekleister bestrichen und sie dehnten sich hierbei in folgender Weise aus:

	In der Breite:	In der Länge:
Cyanotypie	2 mm	1 mm
Anilinbild	0 „	1 „
Uranbild	0 „	2 „
Pigmentdruck (einfache Uebertragung) .	0 „	1 „
Pigmentdruck (doppelte Uebertragung auf Glas und Papier)	0 „	½ „
Gew. Albuminbild	0 „	3½ „

Es dehnten sich also Pigmentbilder am schwächsten, Eiweissbilder am stärksten.

Im British Journal of Photography bezieh. im Photographischen Wochenbl. 1885. S. 300 u. 308 wurde in einer Reihe von bemerkenswerthen Versuchen die Dehnbarkeit von photographischem Roh-Papier (sogen. Rives-Papier) erprobt und dabei besonderer Werth darauf gelegt, festzustellen, in wie fern mechanische Dehnung beim Aufkleben des Papieres auf Carton auf die Verzerrung des Bildes einen Einfluss hat. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die freiwillige Verzerrung des Papieres geringfügig ist, verglichen mit der, welche durch das Dehnen beim Aufziehen so häufig hervorgebracht wird und das besonders in der Breite stark wirkt. Es zeigte sich, dass die Verzerrung am geringsten ist, wenn man das Papier mit Kleister bestreicht, trocknen lässt und dann mit feuchtem Carton zusammen durch die Satinirmaschine zieht. Stärker ist die Ausdehnung, wenn man den Kleister auf das trockene Papier streicht und dann mittels eines Schwammes schnell auf den Carton aufstreicht; sehr stark ist die Dehnung beim Aufziehen gefeuchteter Papierbilder, wenn nicht sorgfältig jedes Zerren vermieden wird; dann kann die Ausdehnung 2 bis 8 Proc. betragen. Aehnliche Erfolge ergab photographisches Albumin-Papier.

---

59) Marowsky, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 104.

60) Phot. Mitth. 1878. Bd. 14, S. 184.

ZWANZIGSTES CAPITEL.

DIRECTE COPIEN AUF EMULSIONS-PAPIER.

Man kann Papier mit einer Emulsion von Chlorsilber und organischen Silbersalzen in Gelatine überziehen und erhält auf diese Weise ein Papier für directe Copien. Abney hatte eine solche Emulsion von Chlorsilber und citronensaurem Silber im Jahre 1882 zuerst beschrieben (s. Bd. III, S. 313).

Als Vorläufer hierbei kann Hardwich angesehen werden, welcher im Jahre 1856 die Verwendung des Gemisches von Chlorsilber und citronensaurem Silber im positiven Copirprocess auf gelatinirtem Papier empfahl (s. S. 7). Er badete das getonte Papier in einem separaten Silberbade und kannte den Emulsionsprocess überhaupt nicht. Im Jahre 1865 hatte Wharton Simpson den Chlorsilbercollodion-Process auf Papier erfunden (s. Bd. II, S. 292), welcher zu Beginn der Achtziger Jahre unter dem Namen „Aristodruck" neuen Aufschwung nahm. Im Jahre 1882 hatte Abney, wie erwähnt, die Chlorcitrat-Emulsion mit Gelatine angegeben; diese Methode wurde insbesondere in Deutschland ausgearbeitet, indem J. B. Obernetter in München (1885) und Trapp und Münch in Berlin 1886 (in Folge der Untersuchungen von Dr. Stolze) solche Papiere in den Handel brachten[1]).

Wir haben die Vorschriften von Abney, sowie jene von Ashman und Offord schon im III. Bd., S. 313 unseres „Handbuches" ausführlich mitgetheilt und wiederholen hier der Uebersichtlichkeit wegen die erstere in Kürze:

Abney mischt 40 Theile Chlornatrium, 40 Theile citronensaures Kali, 480 Theile Wasser mit 160 Theilen Gelatine in 1680 Theilen Wasser

1) Vergl. Phot. Wochenbl. 1886 und 1887.

und fügt 150 Theile Silbernitrat gelöst in 480 Theilen Wasser zu. Nach dem Erstarren wäscht man die zerkleinertem Gallerte 10—30 Min. lang, schmilzt, fügt 180 Theile Alkohol und 2 Theile Chromalaun gelöst in 120 Theilen Wasser zu. Die Empfindlichkeit ist die doppelte von Albumin-Papier. Man vergoldet im Borax- oder Rhodan-Goldbade und fixirt (s. S. 36).

Ashman und Offord empfahlen gleichfalls Gemische von Chlorsilber und Silbercitrat und wir verweisen auf die Originalabhandlung in Phot. News. 1886. S. 132 und 518. Sie fanden, dass man für empfindliches Papier die Emulsion längere Zeit stehen lassen müsse; man muss in diesem Falle auch freie Citronensäure zusetzen, wodurch die Emulsion haltbarer wird. Besonders vortheilhaft soll eine nicht austrocknende Schicht sein (z. B. Zusatz von salpetersaurem Ammonium oder Lithium).

Henderson[2]) änderte diese Formel etwas: Er löste 16 Theile Gelatine, 11 1/2 Theile essigsaures Natron und 1200 Theile Wasser, fügte 42 Theile Silbernitrat gelöst in 480 Theile Wasser, dann 5 Theile Chlornatrium und 7 1/2 Theile citronensaures Natron gelöst in 480 Theilen Wasser hinzu. Schliesslich werden 480 Theilen in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine und soviel Wasser hinzugefügt, dass das Ganze 4300 Theile beträgt. Die Emulsion wird ohne Waschen benutzt.

Gute Erfolge soll die Methode von Starnes (Bulletin de l'Association belge des Photographes. 1886. S. 623) geben. Man mischt eine Lösung von 40 Theilen Gelatine, 8 Theilen essigsaurem Natron, 960 Theilen Wasser mit einer Lösung von 28 Theilen Silbernitrat und 480 Theilen Wasser, fügt hierauf eine Lösung von 4 Theilen Chlornatrium, 6 Theilen essigsaurem Natron und 480 Theilen Wasser zu. Schliesslich werden 160 Theil in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine beigemischt, die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen, wieder geschmolzen, mit 240 Theilen Alkohol und so viel Wasser versetzt, dass die Mischung 2880 Theile beträgt. Hiermit werden die Glasplatten oder Papier überzogen und dieselben getrocknet. Vor ihrer Verwendung kann man sie mit Ammoniakdämpfen „räuchern". Man copirt die Bilder im Copirrahmen ähnlich wie auf Albumin-Papier. Als Goldbad dient eine Lösung von 8 Theilen Chlorgoldlösung (1 : 60), 2 Theilen Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure, 480 Theilen Wasser und 2 bis 3 Theilen Kreide. Fixirt wird mit Fixirnatron. Die Farbe der Bilder ist schwarzbraun (Sepiaton) und die Halbtöne sind zart.

---

2) Abney, Instruction of Phot. 1886. S. 252.

Die im Handel befindlichen Chlorsilber-Gelatine-Papiere geben schöne saftige Abdrücke und geben selbst die zartesten Stellen, welche beim Albumindruck oft auszubleiben pflegen, in den Copien sehr schön wieder. Kräftiges Copiren wie beim Albumindruck ist erforderlich.

Vor dem Vergolden werden die Copien durch 2 bis 3 Minuten in Wasser gelegt. Sodann werden dieselben in folgendem Goldbade getont:

Lösung I:

1000 g Wasser,
20 g Rhodanammonium,
1 g unterschwefligsaures Natron.

Lösung II:

100 g Wasser,
1 g Chlorgold.

Um das Bad nun anzusetzen, nimmt man 100 Theile der Lösung I und 7 bis 8 Theile der Lösung II. Nach dem Gebrauch kann dasselbe filtrirt aufbewahrt werden, und hält sich sehr lange; vergoldet es zu langsam, so kann dasselbe durch Zusatz von $^1/_2$ bis 1 ccm Lösung II hinlänglich verstärkt werden.

Im Goldbade müssen die Copien so lange verbleiben, bis sie sich blau, in der Durchsicht jedoch schön braunroth zeigen. Aus dem Goldbade kommen die Bilder direct in eine Fixirnatronlösung (1 zu 10) und genügen 5 Minuten zum vollständigen Ausfixiren.

Nach $1^1/_2$ stündigem Waschen in mehrfach gewechseltem Wasser werden die Copien behufs Härtung der Bildschichte in ein Alaunbad von 1000 g Wasser und 50 g Alaun gelegt, in welchem sie 15 Minuten belassen werden. Nochmaliges Waschen von 1 Stunde beendet die Procedur. Getrocknet und aufgezogen werden die Bilder wie die Albumincopien.

Durch Heisssatiniren erhalten sie einen emailartigen Glanz[3]).

Durch Auflegen der feuchten Bilder auf eine Spiegelglasplatte im Trocknen wird die Oberfläche spiegelglänzend.

Dr. F. Stolze[4]) führte zum Tonen der Trapp und Münch'schen Gelatine-Emulsions-Papiere ein eigenthümliches „Gold und Fixirsalz" ein. Dasselbe besteht aus 35 Theilen Fixirnatron, 9 Theilen Kochsalz, 4 Theilen Alaun, 2 Theilen Rhodanammonium, gelöst in 150—200 Theilen Wasser. Das Bad bleibt im Sommer 4 im Winter 8 Tage stehen, wobei sich Schwefel abscheidet. Unmittelbar vor der Benutzung fügt

3) Srna, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 234.
4) Phot. Wochenbl. 1887. S. 54 und 229.

man pro Liter 10 ccm Chlorgoldlösung 1 : 100 zu. Dies Quantum ist ausreichend um 100 Cabinetbilder zu tonen. Arbeitet das Bad langsam (tont es nicht binnen 15 Minuten), so fügt man pro Liter 5 bis 15 ccm gesättigter Alaunlösung zu.

Die fertigen, bestens gewaschenen Abdrücke werden auf Spagat-Netzen getrocknet. Das Aufkleben geschieht am besten in trockenem Zustande (s. S. 139). Man befeuchtet die getrockneten Abdrücke am Rande ganz schmal mit Gummi, lässt trocknen, feuchtet dann ganz schwach an und zieht durch die Satinirmaschine.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

SILBERDRUCK AUF HARZ-PAPIER.

Es wurden in den Sechsziger Jahren Versuche gemacht als Ersatzmittel für Albumin-Papier ein mit Harzen und Chlorsalzen überzogenes Papier zu verwenden. Von diesen Harz-Papieren hoffte man grössere Haltbarkeit der Bilder zu erzielen, da sie weniger dem Verblassen ausgesetzt sind. Die Harz-Papiere geben Bilder mit gutem Glanz ohne jenen des Doppelalbumin-Papieres zu erreichen. Sie haben sich nicht eingebürgert, woran unter anderen das schwierigere Vergolden Schuld tragen dürfte.

Zum Präpariren des Papieres können folgende Lösungen dienen:

Nach Bertrand[1]): 100 ccm Alkohol, 20 g Benzoëharz, 5 g Chlorcalcium; wird mittels eines breiten Pinsels auf das ausgespannte Papier gestrichen. Eintauchen der Papiere gibt ungleichmässige Schicht.

Nach Glover[2]): 18 g Weihrauch, 4 g Mastix, 20 g Chlorzink, 100 ccm Aether, 400 ccm Alkohol; man taucht das Papier durch 5 Min. ein.

Nach Cooper[3]): 10 Theile Weihrauch, 8 g Mastix, 5—10 g Chlorcalcium und 480 Theile Alkohol. Das Papier wird eingetaucht.

Als Silberbad dient eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 8 Theilen oder 10 Theilen Wasser. Man copirt kräftig, wäscht mit Wasser, vergoldet im Goldbad (z. B. mit essigsaurem Natron) und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron (dem man eventuell 5 Proc. Alkohol zusetzen kann). — Die gesilberten Papiere können vor dem Copiren mit Ammoniak geräuchert werden.

Zum Ueberziehen des Papiers kann eine Lösung von Schellack in wässerigem Borax oder phosphorsaurer Natron-Lösung dienen, wie

1) Phot. Archiv. 1863. S. 66.
2) Phot. Archiv. 1863. S. 90.
3) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 209.

zuerst Taylor (1866) angegeben hat[4]). Die Schellacklösung enthält 5—8 Proc. Schellack und 4 Proc. der genannten Salze. Bilder mit Boraxlösung zeigen einen röthlichen, mit phosphorsaurem Natron einen schwarzen Ton. Gut wirkt eine Lösung von 45 Theilen Schellack, 20 Theilen Borax, 4 Theilen phosphorsaurem Natron und 600 Theilen Wasser (in der Siedehitze gelöst).

Wird Papier in einer von diesen Lösungen durch kurze Zeit ($^1/_4$ Minute) gebadet, getrocknet und auf einem 15 proc. Silberbade sensibilisirt, so copirt es rasch. Die Bilder auf Phosphat-Papier nehmen nach dem Fixiren in unterschwefligsaurem Natron (25 Proc.) einen hübschen Ton an; die auf Borax-Papier erhalten einen besseren Ton, wenn man sie in einem Gemenge von Schwefelcyanammonium und Fixirnatron fixirt.

Ein Gemisch von 5 Theilen Borax-Lösung mit 1 Theil Phosphat-Lösung gibt für gewöhnlich sehr gute Resultate.

Die fixirten und gewaschenen Copien können mit alkalischer Schellack-Lösung (1 : 12) überzogen werden.

Cooper[5]) theilte ein Copirverfahren mit einer Emulsion von Schellack in Gelatine mit. 90 Theile gebleichter Schellack werden in 600 ccm Alkohol gelöst, filtirt und soviel Wasser hinzugefügt, als noch keine Harzausscheidung entsteht. Andererseits werden 30 g Gelatine in 600 ccm warmem Wasser gelöst, die Schallacklösung zugesetzt und das Papier eingetaucht oder darauf schwimmen gelassen (3 Min.). Nach dem Trocknen wird das Papier mit der Lackschichte auf einem Bade von gleichen Theilen Chlorammonium und milchsaurer Magnesia (in 48 Theilen Wasser?) schwimmen gelassen, getrocknet, am Silberbade sensibilisirt. Als Tonbad dient das essigsaure Natron-Goldbad mit Zusatz von etwas Kalk.

---

4) Yearbook of Phot. for 1867. Phot. Corresp. 1874. S. 91. Phot. Mitth. 1866. Bd. 3, S. 130. — Dieses Copirverfahren wurde 1879 in Phot. News. und Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 6, S. 498 ohne Quellenangabe nachgedruckt.

5) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 209 u. 217.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

HERVORRUFUNGS-COPIEN AUF SILBER-PAPIER.

Wenn es sich darum handelt in kurzer Zeit und bei schwachem Lichte Copien zu erhalten, so kann man ein kurz exponirtes Lichtbild auf Chlorsilber-Papier oder Jodbrom-Papier mit verschiedenen Entwicklern (z. B. Gallussäure oder Pyrogallussäure) hervorrufen; weitaus empfindlicher ist Jod- oder Bromsilber-Papier mit Hervorrufung, wobei dann ähnliche Processe in Anwendung kommen, wie bei der Talbotypie (s. S. 8).

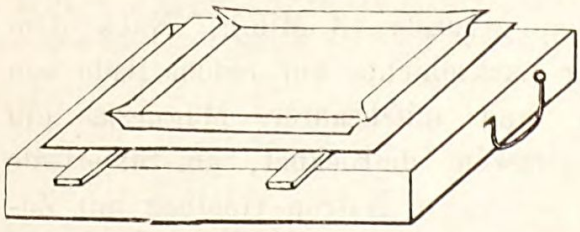


Fig. 92.
Entwickeln von Papierbildern.

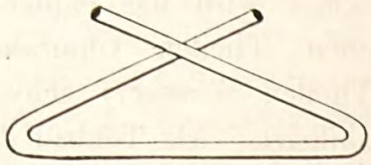


Fig. 93
Glasstab zum Vertheilen von Flüssigkeiten

Die Entwicklung der gesilberten Papiere kann in einer Tasse geschehen, worin der Abdruck völlig in die Hervorrufungsflüssigkeit getaucht wird. Man kann auch (um Flüssigkeit zu sparen) die Ränder des Papieres aufbiegen, dass sie einen Trog bilden, in welchen man den Entwickler giesst (Fig. 92 zeigt diese Anordnung auf eine Glasplatte und eine untergestellte Tasse gelegt); ein nach Fig. 93 gebogener Glasstab dient zum Ausbreiten der Lösung.

Die entwickelten Bilder werden vor dem Fixiren mit einem neutralen Goldbad (Chlorgoldkalium) oder alkalischem Tonbade vergoldet. Erstere oder schwach saure Lösungen von Chlorgold klären die Weissen besser als letztere; auch das Rhodangoldbad wirkt gut.

Diese Copirprocesse mit Hervorrufung geben aber Copien, welche sowohl in Brillanz als Farbenton weit hinter den directen Albumincopien zurückstehen. Sie waren in den sechziger Jahren im Gebrauch, werden aber heute nur noch zum Vergrösserungsverfahren benutzt. Durch das weitaus lichtempfindlichere Bromsilbergelatine-Papier und das ungefähr gleichempfindliche Chlorsilbergelatine-Papier sind diese Hervorrufungs- oder Entwicklungscopien gegenwärtig in den Hintergrund gedrängt.

I. Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Papier mit Gallussäure und Pyrogallussäure.

Das Chlorsilber-Papier ist viel weniger lichtempfindlich als das Jodbrom-Papier und eignet sich deshalb nur zum Copiren im Copirrahmen oder Vergrösserungen in der Solarcamera. Trotzdem wird häufig auch für Vergrösserungen das Chlorsilberverfahren vorgezogen, weil das Papier leichter zu behandeln ist und die Abdrücke kräftiger werden[1]).

Man kann Positive erhalten, wenn man gewöhnliches Chlorsilber-Papier[2]) der Lichtwirkung aussetzt, bis ein schwaches Bild sichtbar ist, welches man mit Gallussäure entwickelt. Es ist schwierig auf diese Weise Licht- und Schattencontraste zu erhalten, man setzt deshalb citronensaure Salze zu (Hardwich), wonach die Schatten mit grosser Tiefe und Klarheit hervorkommen (Hardwich 1856[3]).

Hardwich empfiehlt als Salzung des Papieres: 100 Theile Chlorammonium, 58 Theile Citronensäure und 66 Theile doppeltkohlensaures Natron, 40 Theile Gelatine und 10000 Theile Wasser; man lässt 1 Min. schwimmen. — Als Silberbad dient 2 g Silbernitrat, 30 g Wasser und 30 Tropfen Eisessig (3 Min.). — Als Entwickler dient: 1 g Gallussäure und 240 g Wasser nebst 50 bis 100 Tropfen Eisessig. Hierauf wäscht man gut, vergoldet im Soda-Goldbade und fixirt (a. a. O.).

Silberbäder mit Citronensäure-[4]) oder Weinsäure-Zusatz[5]) halten die Bilder beim Entwickeln klar und auch im Entwickler, besonders wenn man Pyrogallussäure statt Gallussäure verwendet, wirkt Citronensäure gut.

J. Albert benutzte zu Solarvergrösserung ein ähnlich gesalzenes Papier wie Hardwich, silberte aber auf einem Silberbade von 10 Theilen Silbernitrat, 230 Theilen Wasser und $^1/_5$ Theil Citronensäure, trocknete, copirte bis die Umrisse sichtbar sind und entwickelte mit 1 Theil Pyrogallol, 1 Theil Citronensäure und 1000 Theilen Wasser bei 28 bis 30 Grad R. Hierauf wird gewaschen, im phosphorsaurem Natron-Goldbad getont und fixirt[6]).

---

1) Towler, Phot. Archiv. 1870. S. 265.

2) Z. B. Papier wird auf einem Kochsalzbad (1 : 48) gesalzen, mit einem Silberbade (1 : 10), worin etwas Citronensäure (oder Essigsäure) kommt, gesilbert und mit gesättigter Gallussäure entwickelt (Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 52.

3) Journ. Phot. Soc. London. März 1856. Bull. Soc. franç Phot. 1856. S. 179. Hardwich, Manual der phot. Chemie. 1863. S. 401.

4) Smith nahm 50 Theile Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure und 480 Theile Wasser. Tumphrey, Phot. Journ. 1861. Bd. 13, S. 56.

5) Towler s. u.

6) Phot. Corresp. 1865. S. 87.

Smith benutzte als Entwickler: 2 Theile Pyrogallussäure, 1 Theil Citronensäure und 480 Theile Wasser[7]).

Zusatz von Bleiacetrat oder dem schwächer wirkenden Bleinitrat erhöht die Wirkung der Gallussäure, so dass man die Gallussäure sogar mit der 16fachen Menge Wasser verdünnen kann[8]). Carey Lea empfiehlt für positiven Druck besonders Chlorsilber Papier und diesen Entwickler. Die Mischung von Gallussäure und Bleiacetat muss mit etwas Essigsäure versetzt werden, um das entstandene gallussaure Blei zu lösen.

Towler[9]) stellt Entwicklungs-Papier (mit besonderer Verwendung zu Vergrösserungen in der Solarcamera) in folgender Weise her: 380 Theile Wasser, 4 Theile Chlorammonium, 1 Theil Gelatine, 4 Theile Citronensäure, 4 Theile Soda. Man lässt Steinbach-Papier 2 Min. lang schwimmen und trocknet. Das Silberbad besteht aus 48 Theilen Wasser, 3 Theilen Silbernitrat und 2 Theilen Weinsäure. Schwimmdauer 2 Min. Man exponirt nass auf einer Glastafel und legt dann das Papier (ohne Glas) in 500 Theile Wasser, 48 Theile Gallussäure-Lösung (1 : 240), 1 Theil essigsaures Blei (1 : 16) und Essigsäure bis sich die Lösung klärt. Sobald das Papier damit durchtränkt ist, legt man es auf eine Glastafel und entwickelt mit einer Lösung von 60 ccm Gallus-Lösung (1 : 240) und 20 Tropfen essigsaurer Blei-Lösung (1 : 16) und Essigsäure (genug um die Lösung zu klären). Während des Entwickelns hält Towler die Platte über einen Ofen. Das entwickelte Bild wird vergoldet und fixirt.

Ein ähnliches Verfahren wurde im belgischen Generalstab 1868 zum Reproduciren der Karten angewendet[10]).

Harnecker empfiehlt zum Salzen des Roh-Papieres gleiche Theile Chlorammonium und citronensaures Natron, ein citronensäurehältiges Silberbad und als Entwickler eine Lösung von Tannin, Gallussäure und Essigsäure[11]).

Claudet empfahl 1856 zum Salzen des Papieres Queksilberchlorid; als Silberbad diente Silbernitrat; die Bilder wurden bei diesem „schnellwirkenden Positiv-Papier“ mit Eisenvitriol hervorgerufen[12]).

Dieselbe Vorschrift gab Hallenbeck[13]). Er lässt Roh-Papier auf einem Bade von 4 Theilen gesättigter Lösung von Aetzsublimat und 80 Theilen Wasser schwimmen, trocknet, sensibilisirt auf einem Silberbade, trocknet wieder und belichtet 2 bis 15 Secunden. Entwickelung: 6 Theile Eisessig, 3 Theile Eisenvitriol, 80 Theile Wasser.

Hier wäre auch noch das Monckhoven'sche Verfahren mit Nitroglucose[14]) zu erwähnen, bei welchen bei der Salzung des Papieres „nitrirter Zucker“ (Zucker mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt) zugesetzt wurde.

---

7) Phot. Archiv. 1861. S. 148.
8) Carey Lea, Phot. Archiv. 1864. S. 438.
9) Phot. Archiv. 1870. S. 262.
10) Waterhouse, Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 290.
11) Phot. Archiv. 1870. S. 329.
12) Journ. Phot. Society London. Bd. 2, S. 210. Horn, Phot. Journ. Bd. 3, S. 62.
13) Phot. Corresp. 1870. S. 188.
14) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. Phot. Archiv. 1873. S. 231.

II. Entwicklungsbilder auf Eiweiss-Papier.

Gesilbertes Eiweiss-Papier färbt sich beim Entwickeln mit Gallus- oder Pyrogallussäure sehr leicht gelb und es ist schwierig, gute Abdrücke von schönem Ton zu erhalten[15]).

Nach Wilkinson kann man Albumin-Papier auf einem mit Essigsäure angesäuertem Silberbade (1 : 8) silbern, trocknen, belichten und mit 3 Theilen Pyrogallol, 2 Theilen Eisessig, 1 Theil Citronensäure und 480 ccm Wasser entwickeln. Oder mit 12 Theilen Eisenvitriol, 5 Theilen Citronensäure, 3 Theilen Eisessig, 960 Theilen Wasser.[16])

III. Entwicklungsbilder auf Jod-Chlor-Papier.

Mischungen von Jod- und Chlorsalzen machen beim Entwicklungsprocess mit Gallussäure die Papiere empfindlicher und geben tiefere Schwärzen[17]).

Liesegang[19]) empfiehlt als vorzügliche Vorschrift: 1 l Wasser, 20 g Tapioka (mit dem Wasser gekocht), 10 g Jodkalium, 40 g Chlorkalium, 250 Tropfen (= 12 ccm) Citronensaft werden auf Papier gestrichen (wie bei Arrow-root-Papier S. 63), wobei die Papiere röthlich werden, was nicht schadet. Silberbad: 6 — 10 g Silbernitrat, $^1/_2$ g Citronensäure, 100 ccm Wasser (5 Min. Schwimmdauer). Exposition bis die Umrisse sichtbar sind. Entwickler: 1 l Wasser, 250 ccm gesättigte wässerige Gallussäure (1 : 100) und 10 Theilen gesättigte Lösung von Gelatine in Eisessig. Das Bild wird mit der Bildseite daraufgelegt (nicht untergetaucht!). Man wäscht, vergoldet und fixirt.

IV. Entwicklungsbilder auf Jod-Brom-Papier.

Jodsilber ist viel empfindlicher mit saurem Gallus- oder Pyrogallus-Entwickler als Chlorsilber, aber auch viel schwieriger zu behandeln, da es sich rascher verändert und mehr zu Schleiern neigt.

Hardwich[19]) empfiehlt als Salzung 1 Theil Bromammonium, 4 Theile Jodkalium und 320 Theile Wasser. Das Silberbad ist mit Essigsäure versetzt. Entwickler: Gesättigte Gallussäure-Lösung. Man kann auch Jodbrom-Lösung etwas Gelatine zusetzen[20]) (s. o.).

Auch Jod-Brom-Chlor-Papier wurde verwendet[21]).

---

15) Vergl. Phot. Archiv. 1868. S. 31. — Eiweissbilder mit Gallus-Entwickler s. Chevallier, Phot. Archiv. 1866. S. 235; mit Pyrogallus-Entwickler s. Kriwanek, Phot. Archiv. 1865. S. 173.

16) Phot. Wochenbl. 1883. S. 115. Brit. Journ. Phot. 1883. S. 133. Phot. Mitth. Bd. 20, S. 48.

17) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 52. Er fügte auf 1 Theil Chlornatrium $^1/_2$ Theil Jodkalium zu.

18) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 155. — Dieselbe Vorschrift empfahl bereits Sternberg, Phot. Archiv. 1868. S. 195.

19) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 399.

20) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 54, nimmt 1 l Wasser, 10 g Gelatine, 10 g Jodkalium und $2^1/_2$ g Bromkalium.

21) Phot. Archiv. 1866. S. 395.

V. Entwicklungsbilder auf Bromsilber-Papier mit Gallus-Entwickler.

Für Vergrösserungen auf Papier wird häufig gesalzenes und auf einem Silbernitrat-Bad gesilbertes Papier, mittels Gallus-Entwicklung benutzt. Bromsalze geben mehr Empfindlichkeit als Chlorsalze[22]). Im „Phot. Mitarbeiter", 1886, S. 36, wird empfohlen, Steinbach (10 Kilo) -Papier mit der glatten Seite auf Bromkalium-Lösung (1 : 65) durch 2 Minuten zu baden, worauf man trocknet und auf folgendem Silberbade empfindlich macht: 22 Theile Silbernitrat, 3 Theile Citronensäure und 720 Theile Wasser. Man belichtet das trockene Papier, bis eine schwache Spur der Halbtöne sichtbar wird, legt dann in eine schwache Silberlösung (1 : 20) und hierauf in eine wässerig-gesättigte gallussaure Lösung, welche auf 20 bis 30 Grad R. erwärmt ist. Das Papier wird, die Bildseite nach unten, glatt auf die in einer Schale befindliche Entwickelunglösung gelegt. Das entwickelte und gut gerathene Bild wird im Goldbade (1 Theil Chlorgold, 10 Theile Chlorammonium, 10 Theile Rhodankalium, 200 Theile Wasser) gefärbt und in Fixirnatron fixirt. — Wünscht man dem Bilde etwas Glanz zu geben, so lässt man es auf Eiweiss, welches mit etwas Wasser und Essigsäure zu Schnee geschlagen ist, schwimmen.

VI. Entwicklungsbilder auf Malerleinwand.

Für Photographien auf Malerleinwand muss zunächst die gefirnisste Leinwand oberflächlich entfettet werden. Dies geschieht durch Abreiben mit 1 Theil Ammoniak und 3 Theilen Wasser (mittels Leinenballen) oder anderem Alkali und Abspülen mit Wasser, worauf man so lange mit einer Lösung von 1 Theil Citronensäure in 20 Theilen Wasser abwäscht bis es glatt fliesst. Sobald die Leinwand trocken ist, giesst man eine Lösung von 3 Theilen Chlorcalcium, 5 Theilen Citronensäure und 250 Theilen Alkohol auf, trocknet, trägt Silberlösung (1 : 8) mit Salpetersäure angesäuert auf, trocknet und belichtet[23]). (Man kann mit Gallussäure entwickeln wie oben angegeben ist.)

Man kann auch die Leinwand mit einer Jodbrom-Mischung nebst Gelatinezusatz bestreichen[24]) oder die nicht gefirnisste Leinwand damit tränken[25]).

---

22) Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1887, S. 322.

23) Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 386.

24) Waldack nahm 5 g Bromkalium, 10 g Jodkalium, 15 g Gelatine und 1 l Wasser; Silberbad 1 : 10 mit 10 Proc. Essigsäure-Entwickler. Gallussäure (1 : 400) nebst Essigsäure. (Phot. Archiv. 1864. S. 285.)

25) Winter benutzt zu seinen Linographien eine Lösung von 3 Theilen Bromkalium, 1 Theil Bromcadmium, 1 Theil Jodcadmium in 240 Theilen Wasser; sie wird damit getränkt und getrocknet. Silberbad: 4 Theile Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure und 140 Theile Wasser. Entwickler: 10 Theile Pyrogallol, 45 Theile Citronensäure, 400 Theile Wasser auf 30—40 Grad C. erwärmt. Dann wird vergoldet und fixirt.

Zu Vergrösserungen auf Leinwand mittels Bromsilbergelatine empfiehlt H. Holman folgenden Weg: Er mischt 8 g Gelatine, 120 g Wasser, 8 Theile Chromalaun und 30 Theile Koalin in der Wärme, wodurch eine dicke Emulsion entsteht, welche auf die Leinwand mit einem Pinsel aufgestrichen wird; man muss letztere spannen. Man reibt nach dem Trocknen die Oberfläche mit Sand-Papier ziemlich stark ab, wodurch eine feine hübsche Fläche entsteht. Dann kann die Bromsilbergelatine-Emulsion aufgetragen und wie Bromsilber-Papier entwickelt werden (Phot. Almanac. for 1877. S. 185).

VII. Entwicklungsbilder auf Emulsions-Papier.

Hierher gehört das empfindlichste aller Copirverfahren, nämlich mit Bromsilber-Gelatine-Papier. Dieses Emulsions-Papier wird mit Eisenoxalat- oder Pyrogallol entwickelt, wie im III. Band unseres Handbuches für Photographie beschrieben ist.

Ueber die Vergrösserung auf Bromsilbergelatine-Papier schreibt Beach in „Anthony's Phot. Bulletin“ (1887. S. 143), dass er den Oxalat-Entwickler vorzieht und völlig gesättigte Lösungen von oxalsaurem Kali und Eisenvitriol benutze. Er beginnt mit einem alten Entwickler und wenn das Bild schwach erschienen ist, giesst er einen frischen Entwickler von folgender Zusammensetzung auf:

Gesättigte oxalsaure Kalilösung . .	48 Theile,
Eisenvitriollösung	4 „
Bromkalium (1 : 10)	$^1/_2$ „

Wenn das Papier zu kurz belichtet war, so fügt man noch etwas Eisenvitriol (bis 12 Theile) hinzu. Nach dem Entwickeln kann man einen gelblichen Farbenton mit einer schwachen Lösung von Essigsäure (1 : 130) entfernen.

Die Papiere mit Chlorsilber-Gelatine und Entwicklung wurden gleichfalls im III. Band, die Methode mit Chlorsilber- und Bromsilber-Collodion im II. Bande unseres „Handbuches“ beschrieben.

Literatur über Copirverfahren mit Silbersalzen.

H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie. 3. Auflage. Berlin. 1878.

Dr. E. A. Just, Rathgeber für den Positivprocess auf Albumin-Papier. Wien. 1887.

Fritz Haugk, Repetitorium der practischen Photographie. 2. Auflage. Weimar. 1880.

Liesegang, Der Silberdruck und das Vergrössern photographischer Aufnahmen. Düsseldorf. 1884.

L. G. Kleffel, Handbuch der practischen Photographie. 8. Auflage. Leipzig. 1880.

Grasshoff, Die Retouche der Photographien. 3. Auflage. Berlin. 1873; 4. Auflage. 1877.

Georg Rotter, Wegweiser für den photographischen Silber-Copir-Process (Positivprocess). Dresden (ohne Jahrzahl. 1880?).

Davanne et Girard, Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives. Paris. 1864.

William Heighway, Photographie printers assistant. London. 1884.

William Heighway, Practische Portrait-Photographie (aus dem Englischen von Dr. J. Schnauss). Leipzig. 1877.

W. de W. Abney, Instruction in Photography. 7. Auflage. 1886.

Robinson and Abney, The art and practice of silver printing. London. 1881.

Hardwich, A Manual of photographie Chemistry. 5. Edit. 1859; 9. Edit. by Trail Taylor. 1884. — Deutsche Ausgabe: Manual der photogr. Chemie. 1863.

Hearn, Studies in artistic printing. Philadelphia. 1877.

Bigelow, Artistic Photograph. Philadelphia. 1876.

John Gihon, The photographic colorists guide. Philadelphia. 1878.

The principles and pratice of harmonious colouring in oil water and photographic colours applied to photographs. London (J. Newman). 1863.

Marion, Pratique de la photographie sur papier. Paris. 1862.

W. Crookes, Das Retouchiren und Coloriren der Photographien. (Deutsch von Schmidt.) Weimar. 1861.

Piquepé, Traité pratique de la retouche des chlichés photographiques suivi d'une méthode très détaillée d'emaillage. Paris. 1881.

A. Fisch, Nouveaux procédés de reproductions industrielles au moyen des sels d'argent, de platine etc. Paris. 1887.

Wilson's Photographics. Philadelphia. 1881.

E. Godard, Encyclopédie des virages. (Epreuves positives sur papier.) Angoulème. 1871.

G. Huberson, Formulaire pratique de la photographie aux sels d'argent. Paris. 1878.

Autoren-Register.

Abney 9. 21. 37. 51. 64. 68. 94. 117. 123. 156. 168.
Albert, J., 163.
Aleo 67. 70.
Anderson 14. 15.
Anthony 81.
Ashman 145. 156.
Aubrée 10.
Ayres 151.
Ayton 58.

Baden 16.
Barreswil 55. 61.
Bayard 11.
Beckett 74.
Beckingham 26. 29.
Becquerel 6. 27.
Bell 82.
Belloc 145.
Bernitz 149.
Bertrand 160.
Best 126.
Bigelow 168.
Biot 5.
Blanchet 57.
Blanquart-Evrard 8. 29. 124.
Boll 82.
Bovey 82.
Brebisson 9. 15. 63. 65.
Brothers 153.
Buda 7. 82.
Burghess 119.

Caranza 110.
Carbutt 150.
Carlis 119.
Chapman 81.
Chevallier 165.
Claudet 164.
Clemons 82.
Conduché 20. 34.
Constant 65.
Cooper 33. 153.
Cotesworth 36.
Crookes 58. 153. 168.

Daguerre 4.
Davanne 12. 15. 17. 19. 26. 29. 55. 61. 69. 83. 92. 113. 114. 122. 124. 152. 154. 168.
Davy 4.
Dawson 85. 152.
Donald 108.
Dougall 26.
Drummond 26.
Dumont 126.
Dunmore 149.

Eckert 134.
England 69. 79. 147.

Fäling 21.
Fau 111.
Ferguson 118.
Feyerabendt 82.
Fisch 168.
Fizeau 10. 112.
Fleury-Hermagis 92.
Fordos 10. 13. 112.
Friedrich 149.
Fyfe 6. 34.

Gaudin 27.
Gay-Lussae 87.
Gelis 10.
Germeuil-Bonmaud 145.
Gihon 168.
Girard 12. 17. 26. 29. 83. 92. 113. 152. 168.
Glover 160.
Godard 168.
Golch Helpburn 15.
Grasshoff 96. 117. 168.
Gray, T. A., 80.
Gray, s. Le Gray.
Grüne 59.
Günther 131.
Guillot-Saguer 65.

Hahn 123.
Hallenbeck 164.
Halleur 28. 37.
Hannafort 13.
Hardwich 7, 11, 12, 14, 19. 23. 29. 30. 32. 35. 55. 61. 64. 68. 69. 83. 118. 152. 156. 163. 165. 168.
Harnecker 164.
Haugk 16. 95. 146. 149. 168.
Haynes 91.
Hearn 98. 168.
Heigway 79. 92.
Heinlein 77. 94. 118.
Hellot 3.
Henderson 149. 157.
Henress 149.
Herschel 5. 27.
Hinsey 149.
Hockin 88.
Homolatsch 70.
Horne 88.
Horsley 38.
Huberson 168.
Hughes 11. 13. 67. 71. 73. 84.

Humbert de Molard 11. 27.
Hunt 20. 26. 35. 37.

Jacobsen 146.
Johnston 110.
Junghans 153.
Just 124. 148. 168.

Keller 73 74.
Kleffel 63. 68. 114. 166. 168.
Kriwanek 165.
Krüger 88.
Krüss 112.
Kutscher 104.

Laborde 9. 12. 82.
Lea 21. 95 118. 119. 151.
Leake 12.
Le Gray 10.
Le Grice 14. 74.
Leidendecker 16. 92.
Lemann 104.
Lemling 154.
Liesegang 57. 63. 64. 68. 77. 81. 83. 92. 96. 114. 115. 118. 119. 146. 147. 151. 168.
Lindner 154.

Mabley 77.
Malone 20.
Marion 15. 93. 144. 168.
Marktanner 30. 38.
Martin 75.
Marowsky 158.
Mason 81.
Mayall 15.
Meicke 83.
Mende 94.
Meynier 14. 118. 122.
Miller 26.
Mohr 35.
Monckhoven 19. 57. 60. 63. 71. 77. 81. 83. 93. 115. 119. 164.
Moule 128.
Musgrave 104.
Myer 154.

Niepce 8.
Newton 81. 85. 96. 118.
Notman 119.

Obernetter 156.
Ochs 147.
Offord 156.
Ost 15. 95.

Paget 117.
Paupart 111.
Piquepé 168.
Pizzighelli 80. 94. 138.
Pohl 22. 84.
Ponting 95.
Prümm 77. 85. 152. 154.

Ratti 79. 80.
Reyländer 154.
Reissig 130. 132.
Robinson 94. 168.
Roloff 149. 153.
Romen 9.
Rotter 77. 115. 131. 168.
Routh 124.

Salomon 150.
Scharwächter 82. 83. 114.
Schäffner 35.
Scheele 3.
Schimann 28. 82.
Schnauss 14. 22. 30 33. 35. 57. 81. 98. 112. 149.
Schultner 30. 37. 80. 81.
Schultz-Sellack 28.
Schwier 138.
Selly 15. 61. 114.
Sellers 79.
Sellon 112.
Sennebier 3.
Simpson 64. 81. 122. 156.
Singhi 107.
Smith 163.
Snelling 124.
Spiller 83. 93. 94. 127. 150.
Starnes 157.
Sternberg 165.
Steinbach 57.
Stolze 96. 108. 138. 140. 158.
Srna 158.
Suck 82.
Sutton 14, 21. 30. 58. 80. 81. 112. 152. 165.

Talbot 4. 7.
Taylor 7. 23. 161.
Thiry 114.
Thompson 119.
Thomson 126.
Thornwhaite 88.
Towler 69. 163. 164.
Trapp 80. 156.
Traut 154.

Valicourt 9. 124.
Verignon 7.
Vermer 14.
Vogel, H. W., 17. 63. 70. 76. 78. 79. 85. 92. 98. 109. 114. 116. 132. 149. 154. 155. 168.
Voigt 27.
Volhard 87.

Waldack 166.
Warner 120.
Waterhouse 11.
Waters 131.
Wawra 151.
Webster 92.
Wedgewood 3.
Weingartshofer 38.
Whaite 151.
Wiesner 153.
Wilde 34. 82. 109.
Wildner 102.
Wilkinson 165.
Willis 96.
Wilson 168.
Winter 166.
Wolfram 33. 34
Wood 12.
Wothly 146.
Wrabetz 92.
Wright 26.

Sach-Register.

Abschwächen der Copien 14. 150.
Aether im Positiv-Silberbade 81.
Alaun im Positivsilberbade 81.
— gegen Blasenbildung 149.
Albumin, phot. Eigenschaften 30.
— als Sensibilisator 18.
— allgemeine Eigenschaften 66.
— Coaguliren durch Salze 66.
— Bereitung für phot. Zwecke 67.
— -Papier, Geschichte 8.
— — Darstellung 68.
— — Aufbewahrung 74.
— — Verziehung 154.
— — mit Entwicklung 165.
— — ohne Chloride 30.
— — gesilbertes 30.
— — Coaguliren 59. 74.
Algeïn-Papier 62.
Alkohol im Albumin 68.
— im Silberbad 16. 32.
Aluminiumsalze im Silberbade 81.
Ammoniak als Fixirer 7. 19.
— als Sensibilisator 18.
— im Albumin 69.
— im Silberbade 7.
— Räucherung mit 14. 16. 18. 33. 49. 64. 97.
— im Fixirbade 124. 149.
— kohlensaures, als Fixirer 34.
Amorph-Papier 62.
Analyse der Silberbäder 85.
Anilinfarben im Albumin-Papier 71.
— zum Coloriren 145.
Aräometer als Silberbadmesser 84.
Argentometer 84.
Arrow-root-Papier 62.
— — Verziehen desselben 154.
Aufbewahren von Albumin-Papier 74.
— — gesilbertem Papier 15. 92.
Aufkleben der Bilder 137. 139.
— — — Verziehen dabei 155.
— — — trocknes 139.

Bariumchlorid zum Salzen von Papieren 26. 63. 69.
Benzoëharz im Copir-Papier 160.
Benzoësaure Salze im Goldbad 118.
Bernsteinsäure im Positiv-Papier 9. 38. 63.
Bildformate 133.
Bleisalze im Silberbad 81.
— — Gallus-Entwickler 164.
Blasen in der Albuminschicht 148.
Blutalbumin 66.
Blutlaugensalz, rothes, zum Abschwächen 150.
— gelbes, als Fixirer 5.
Bombéebilder 144.
Borax im Goldbade 13. 115.
— für Harz-Papier 161.
Borsäure im Silberbade 80.
Boudoir-Format 134.
Brillant-Papier 68.
Bromsilber-Papier zum Copiren 5. 9. 27. 43.
— mit Entwicklung 163.
Brom-Chlorsilber-Papier 7. 8. 28.
Bronzestäubchen im Carton 153.
Büchsen zum Aufbewahren von Papier 92.

Cabinet-Format 134.
Cadmiumnitrat im Silberbade 81.
Camée-Bilder 144. 145.
Campfer s. Kampfer.
Caseïn, Bilder auf, 23. 29.
Carton, Einfluss auf die Haltbarkeit der Bilder 153.
— Prüfung auf Fixirnatron 131.
— Zerschneiden des 135.
Centrifugal-Waschapparat 130.

Cerat 145.
— s. auch Wachs.
Chlorcalcium-Trockenbüchsen 93.
— im Goldbade 114.
— im Harz-Papier 160.
Chlordampf-Einwirkung auf Silberbilder 22. 27.
Chloride, verschiedene, im Copirprocess 28.
— für Albumin-Papier 69.
— Quantität derselben im Positivprocess 61.
Chlorocitrat-Papier 6. 36. 53. 156.
Chlorkalk im Goldbade 13. 116.
Chlorsilber-Papier 3. 43.
— — mit Silbernitrat-Ueberschuss 17. 28.
— — mit Salzüberschuss 17. 25.
— Veränderung im Lichte 17. 20. 43.
— -Collodion 157.
— -Gelatine 156.
— mit Gallus- oder Pyrogallus-Entwickler 163. 164.
Chromsaures Kali zum Abschwächen 150.
Citronensäure im Entwicklungs-Papier 164.
— im Silberbade 15. 79. 95.
— im Copir-Papier 38. 63. 69. 95.
— für Dauer-Papier 95.
Citronensaure Salze für Dauer-Papier 96.
— — zum Silberbade 79.
— — im Emulsions-Papier 156.
— — zum Copirpapier 7. 25. 35. 36. 64.
— — im Goldbade 12.
Coaguliren von Albumin 59. 74.
Coagulirtes Albumin-Papier 74.
Cobaltnitrat im Silberbade 81.
Collodion-Ueberzug der Bilder 147.
— -Emulsion s. Chlorsilberemulsion.
Combinationsdruck 109.
Copir-Atelier 99.
— -Rahmen 100.
Copiren im Sonnenlichte 102.
— im zerstreuten Lichte 102.
— hinter grünem Glase 104.
— hinter weissem Papier etc. 104.
— mit verlaufendem Hintergrunde 105.
— von mehreren Negativen 109.
— auf Emulsions-Papier 157.
— mit Hervorrufung 162.
— auf Malerleinwand 166.
Copalfirniss 136.
Cyankalium zum Abschwächen der Copien 14. 150.
— als Fixirer 10. 19. 24.

Dauer-Papier 92. 94.
— s. auch Aufbewahrung des gesilberten Papieres.
Dammarfirniss im Glanzwachs 146.
Dextrin zum Aufkleben 138. 140.

Eau de Javelle 131.
Eincopiren von Wolken 110.
Eindampfen des Silberbades 79.
Eiweiss s. Albumin.
Elemiharz 146.
Emailliren der Bilder 15. 146.
Email-Papier zum Copiren 58.
Emulsions-Papier 36. 157. 167.
Endosmose, Einfluss auf Blasenbildung 148.
Entwicklungs-Copien auf Silber-Papier 152. 162.
Erdwachs zum Poliren der Bilder 145.
Essigsäure im Albumin 69.
— im Silberbade 80.
— im Fixirbade 9.
Essigsaures Natron im Goldbade 12. 115.
— — im Emulsions-Papier 157.

Farbige Gläser im Copirprocess 26.
Farbiges Licht Wirkung auf Silbersalze 51.
Farbstoffe im Albumin-Papier 71.
Fehler im Copirprocess 147.
Ferrocyankalium im Positivprocess 37.
Ferridcyankalium s. Blutlaugensalz.
Ferridcyansilber 35.
Feuchtigkeit, Einfluss auf die Haltbarkeit gesilberter Papiere 15.
— Einfluss auf die Bilder 152.
Firnisse für Copien 146.
— für Arrow-root-Bilder 65.
Fixiren der Papierbilder, Geschichte 4. 5.
— mit Jodkalium 5.
— — Cyankalium 16. 122.
— — Fixirnatron 5. 122.
— — Ammoniak 7.
— — kohlensaurem Ammoniak 34.
— — unterschwefligsaurem Ammoniak 123.

Fixiren mit Kochsalz 122.
— — Rhodanammonium 122.
— — Natriumsulfit 123.
Fixirbäder mit Zusätzen von Essigsäure 9. 11.
— — Silbernitrat 9.
— — essigsaurem Ammoniak 9.
— — Alkalien 124.
— — Alkohol etc. 124.
Fixirbäder, Zersetzung von alten 123.
— gemischt mit Goldbädern 119.
Fixirnatron, Entfernung der letzten Spuren 131.
— Probe darauf 131. 132.
Fluorammonium im Positivprocess 7.

Gallussäure zum Entwickeln von Papierbildern 8. 163.
Gelatine im Positivprocess 7. 18. 30. 64. 157.
— und Silbernitrat 18. 20.
— zum Aufkleben der Copien 138.
— im Silberbade 82.
Gelatine-Emulsions-Papier 157.
Gelatine-Harz-Papier 161.
Gelatiniren von Papierbildern 65. 146.
Gelatine-Folien für Mezzotinto-Bilder 109.
Geschichte der Copirverfahren 3.
Gewaschenes, gesilbertes Papier 94.
Glanzwachs 145.
Glycerin im Silberbade 80. 82.
Goldbromid 112.
Goldbäder mit Fixirnatron 112.
— — Kreide 114.
— — Rhodanammonium 113. 117.
— — Borax 115.
— — phosphors. Natron 115.
— — Soda 116.
— — Chlorkalk 116.
— — Magnesia 114.
— — Chlorcalcium 114.
— — essigsaurem Natron 115.
— — wolframsaurem Natron 118.
— — Kalkwasser 118.
— — citronensaurem Natron 118.
— — benzoësaurem Natron 118.
— — Kupfersalzen 119.
— — Uransalzen 119.
— saure 10. 112.
— neutrale 113.
Goldbäder, alkalische 11. 112.
— -Geschichte 10.
— — Einfluss auf die Haltbarkeit der Copien 150.
— für Gelatine-Emulsionspapier 158.
Goldchlorid 112.
— -Doppelsalze 14. 112.
Goldoxyd, unterschwefligsaures 112.
Gummi arabicum im Copirprocess 28.
— — als Klebemittel 138.

Haltbarkeit der Copien 150.
Haltbares gesilbertes Papier 16. 94.
Harz-Papier zum Copiren 160.
Heisssatinir-Maschine 143.

Imperialformat 134.
Jodsilber im Positivprocess 28. 43.
— -Papier mit Entwickelung 165.
Iridiumsalze zum Tonen 112.

Kampfer im Silberbade 82.
Kaolin zum Reinigen vom Silberbade 78.
Kautschuk, als Papierüberzug 58.
— — Klebemittel 138.
Klammern zum Aufhängen des Papieres 90.
Kleister 62.
Kochsalz als Fixirmittel 4.
— gegen Blasenbildung 149.
Kohlensaures Natron im Fixirer 124.
— — zum Aufbewahren von gesilbertem Papier 92.
— — im Goldbade 116.
— Ammoniak zum Räuchern 98.
— — als Fixirer 34.
Kreide-Goldbad 10. 11. 14.
Kupfersalze im Silberbade 81.

Lavendelöl im Glanzwachs 145.
Leim s. Gelatine.
Leimung des Papieres s. Papier.
Leinwand, Bilder darauf 166.
Lichtpausverfahren 6.
Literatur über Copirverfahren 168.
Lubricator 144.

Malerleinwand, Bilder darauf 166.
Manuskripte copiren 4.

Maranta-Stärke 62.
Masern im Albuminpapier 74.
Mastix für Harzpapier 160.
Medaillonbilder 145.
Mezzotint-Bilder 108.
Mignon-Format 133.
Milchserum für phot. Papiere 8.
Milchzucker im Positivprocess 34.
Molken im Positivprocess 29.
Muschelformat 134.

Natron, citronensaures im Goldbade 11.
— doppelt kohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 11, 92.
— kohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 16. 92.
— — im Goldbade 11. 116.
— — im Silberbade 77.
— phosphorsaures im Goldbade 12. 115.
— — zum Reinigen vom Silberbad 79.
— — im Harz-Papier 161.
— essigsaures, im Goldbade 12, 115.
— — im Emulsionspapier 157.
Nitrate, s. salpetersaure Salze.
Nitroglucose 164.

Oblongformat 134.
Ochsengalle beim Emailliren 15.
Ovalbilder 104.
Oxalsaure Salze im Positivprocess 37.
Oxalsaures Silber, Lichtempfindlichkeit 37. 47.
Oxalsäure für Dauerpapier 95.

Panel-Format 134.
Papier, für phot. Copien 54.
— — Leimung desselben 28 29. 56.
— pergamentisirtes für Copien 58.
— de Saxe 57.
— Steinbach- 57.
— Rives- 57.
— -Ueberzug mit Albumin 71.
— doppelseitig albuminirtes 74.
— -Formate 133.
— Zerschneiden 134. 137.
— Auswaschen 125.
Pergamentisiren der Copien 58.
Photometrische Bestimmung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze 42.
Phosphorsaures Natron s. Natron.
Phosphorsaures Silber im Copirprocess s. Silber.
Platinsalze zum Tonen 111.
Plaque-Bilder 145.
Positiv-Silberbad 76. 78.
Presse für Papierbilder 137.
— zum Satiniren s. Satinirmaschine.
Promenade-Format 134.

Quecksilber, Verhalten der Copien gegen 20.
Quecksilberchlorid zur Wiederherstellung vergilbter Copien 154.
— im Entwicklungs-Papier 164.

Räuchern gesilberter Papiere mit Ammoniak 18. 97.
Rhodanammonium zum Fixiren 122.
— im Goldbade 14. 112.
— beim Titriren 87.
Rhodiumsalze zum Tonen 112.

Salpeter im Silberbade 81.
Salpetersäure im Silberbade 17. 79.
— -Einwirkung auf Silberbilder 20. 22.
— zum Tonen 10.
Salpetersaure Salze im Silberbade 80.
Salpetrigsaures Kali für Dauerpapier 94.
Salz-Papier zum Copiren 60.
Salzsäure zur Erzeugung von Chlorsilber 27. 61.
— zu Dauerpapier 96.
— — Aether 6.
Salzung von Papier 61.
— — Albumin 70.
Satiniren der Bilder 140.
— des Papieres 73.
Satinirmaschinen 140.
Schellack für Harz-Papier 161.
Schwefelammonium, Einwirkung auf Silbercopien 21.
Schwefelcyan s. Rhodan.
Schwefel-Tonung der Bilder 9. 111.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Bilder 20. 153.
Schwefelung der Bilder 153.

Seesalz 60. 63.
Sel d'or 10.
Sensibilisatoren beim Copirprocess 17.
Sensibilisiren s. Silbern.
Silberalbuminat 18. 20. 30. 44.
Silber, salpetersaures auf Papier 3. 6. 17. 24. 31. 44.
— citronensaures 7. 25. 35. 47.
— schwefelsaures 33.
— chlorsaures 33.
— überchlorsaures 33.
— phosphorsaures 6. 25. 34.
— kohlensaures 35.
— chromsaures 35.
— molybdänsaures 35.
— arsenigsaures 35.
— oxalsaures 37. 47.
— essigsaures 37. 45.
— benzoësaures 37.
— korksaures 38.
— ameisensaures 44.
— buttersaures 45.
— valeriansaures 45.
— capronsaures 45.
— heptylsaures 45.
— octylsaures 45.
— nonylsaures 45.
— caprinsaures 46.
— palmitinsaures 46.
— stearinsaures 46.
— cerotinsaures 46.
— ölsaures 46.
— glycolsaures 46.
— milchsaures 57.
— malonsaures 47.
— äpfelsaures 47.
— weinsaures 36. 47.
— hyppursaures 47.
Silberbad, für positive Copien 76. 78.
— — Albuminpapier 88.
— — Arrow-root-Papier 64.
— sparsames 80.
— Wiederherstellung 78.
Silberoxydammoniak, salpetersaures 7. 32.
Silbersubchlorid, Zersetzung durch Fixirnatron 19.
— Entstehung beim Belichten 17.
Silbersuboxyd 20.
Spectrum, Wirkung auf Silberverbindungen 6. 51.
— zum Reinigen vom Silberbad 79.
Stärkekleister 138.
— -Papier 9. 18. 62.
Stahlmesser zum Zerschneiden von Carton 135.
Steinbach-Papier 57.

Tapioka-Stärke 9. 63.
Temperatur beim Trocknen von Albuminpapier 73.
— beim Tonen 121.
— — Fixiren 123.
Terpentinöl im Glanzwachs 14. 146.
Tinctur zum Heisssatiniren 144.
Titriren der Silberbäder 85.
Tonen s. Goldbad.
Tonbad s. Goldbad.
Ton- und Fixirbad, gemischt 119.
Tonen nach dem Fixiren 119.
Trocknen des Albuminpapieres 72.
— gesilberter Papiere 101.
— der Copien 131.
Trimmer 136.

Ueberchlorsäure im Silberbade 35. 80.
Uebermangansaures Kali zum Reinigen vom Silberbad 79.
Unterschwefligsaures Natron s. Fixirnatron.

Verblassen der Bilder 151.
Verbrauch an Silber im Copirprocess 83.
— — Gold 113.
— — Fixirnatron 123.
— — Albumin 67.
Vergilben der Copien 23. 151.
Vergolden s. Goldbad.
Verziehen der Papierbilder 154.
Vignetten-Bilder 104.
— -Masken 108.
Visit-Format 133.

Wachs zum Poliren der Copien 14. 145.
Wachsleinwand zum Aufbewahren von gesilbertem Papier 92.
Waschen gesilberter Papiere 16. 25. 94.

Waschen der Copien vor dem Vergolden 120.
— — — nach dem Fixiren 125.
Waschapparate für Papierbilder 125.
Weihrauch für Harz-Papier 160.
Weinsäure im Goldbade 12.
— — Silberbade 95.
Weinsäure-Salze im Copirprocess 34. 36. 63.
Wiederherstellung alter Silberbäder 78.
Wiederherstellung vergilbter Copien 155.
Zucker im Silberbade 80. 82.
Zusammensetzung der Silber-Copien 19. 21. 22.
— — Goldsalze 112.
— — Silberbäder 84.
Zuschneiden der Cartons 135.
— — Abdrücke 136.
Zusätze zum Silberbade 79.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE COPIRVERFAHREN MIT EISEN-, URAN-, PLATIN-SALZEN ETC. UND DAS LICHTPAUS-VERFAHREN.

Zu photographischen Zwecken werden nicht nur Silberverbindungen, sondern noch andere lichtempfindliche Metallsalze, besonders Eisen-, Uran- und Chromsalze verwendet. Keines der genannten Metallsalze erleidet im Lichte jedoch eine dem Auge derartig stark wahrnehmbare chemische Veränderung, dass sie unmittelbar ein fertiges Lichtbild vorstellen würden.

Das schwache oder gar nicht sichtbare Lichtbild kann in mehrfacher Weise deutlich sichtbar gemacht werden, z. B. kann man das fast farblose oxalsaure Eisenoxydul mittels Blutlaugensalz in intensiv blaues Berlinerblau umwandeln (Cyanotypie).

Häufig ändern die lichtempfindlichen Präparate auffällig im Lichte ihr Verhalten gegen Wasser und Feuchtigkeit; so ist z. B. eine Mischung von Kaliumbichromat mit Zucker und Gummi sehr hygroskopisch und klebrig und hält aufgestaubte trockene Pulver fest; durch Lichtwirkung wird jedoch die Mischung unlöslich und verliert ihre Klebrigkeit. Solche Reactionen verwerthet man zur Herstellung von Einstaub-Bildern in der Emailphotographie, für das Kohlenverfahren etc.

Indem gewisse lichtempfindliche Gemische, wie Kaliumbichromat und Gummi oder Gelatine in Folge der Lichtwirkung in Wasser unlöslich werden und dasselbe nicht mehr aufsaugen, werden sie befähigt fette Druckerschwärze aufzunehmen, während die vom Lichte nicht getroffenen Stellen Wasser aufsaugen und dann fette Substanzen abstossen. Darauf basiren die photochemischen Druckverfahren, wie Lichtdruck, Photolithographie etc.

Die im Lichte geänderte Löslichkeit der Mischungen von Chromaten mit Leim, Gummi, Eiweiss etc., sowie das Unlöslichwerden von belichtetem Asphalt in Terpentinöl wird ausgenutzt, um einen schützenden Aetzgrund auf Metallplatten herzustellen, in welchem ein Lichtbild erzeugt und dann eingeätzt wird. Sowohl solche Platten, als Daguerreotypplatten lassen sich zur Herstellung von Aetzungen in Metall verwenden, worauf die Photozinkotypie, Heliogravüre etc. beruhen.

Es wird Gegenstand unserer weiteren Ausführungen sein, diese photographischen Methoden genau zu beschreiben.

Zunächst sollen die photographischen Methoden mittels Eisen-, Uransalzen etc., sowie die auf der Lichtempfindlichkeit der Chromverbindungen gegründeten Lichtpausverfahren etc. beschrieben werden.

Unter „Lichtpausen“ oder „Lichtbausen“ versteht man im Allgemeinen photographische Copien von Zeichnungen, Schriften, Pflanzenblättern, Spitzen etc. im Copirrahmen ohne Mitwirkung einer Camera oder vorhergehende Herstellung von Negativen. Diese Methoden erlauben nur eine beschränkte Anwendung, weil sie voraussetzen, dass der zu copirende Gegenstand flach und durchscheinend sei und zwar derartig, dass er an einigen Stellen chemisch wirksames Licht durchlässt, an anderen aber nicht.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN ZUM COPIREN VERWENDETEN LICHTEMPFINDLICHEN EISEN- UND URANSALZE.

I. Eisen-Verbindungen.

Sehr viele Eisenoxydsalze (Ferridsalze) zersetzen sich bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte zu Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) und eignen sich, bei zweckentsprechender Ausnutzung dieser Reaction, zu photographischen Copirprocessen.

Anorganische Eisenoxydsalze sind in der Regel für sich allein gegen Licht sehr beständig (z. B. Eisenchlorid, Ferridsulfat etc.), bei Gegenwart von organischen Substanzen, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Papier, Gelatine etc. gehen sie im Lichte mehr oder weniger rasch in Oxydulsalze über, indem die organische Substanz oxydirt. (Vergl. Bd. 1, S. 20, s. auch dieses Heft S. 186.)

Wegen grosser Lichtempfindlichkeit sind besonders in Betracht zu ziehen: das citronensaure Eisenoxyd[1]) und citronensaures Eisenoxydammoniak[2]), das oxalsaure Eisenoxyd, oxalsaure Eisenoxydnatron, auch Natriumferrioxalat genannt, das oxalsaure Eisenoxydammoniak und -Kali, deren Zusammensetzung und photographischen Eigenschaften von dem Verfasser eingehend untersucht wurden.[3])

---

1) Wird eine Lösung von Citronensäure bei 60 Grad C. mit frisch gefälltem Eisenoxyd gesättigt und die rothbraune Lösung eingetrocknet, so entsteht citronensaures Eisenoxyd oder Ferridcitrat als amorphes Salz von der Formel $(C_6H_5O_7)_2 \cdot Fe_2 + 6H_2O$; es ist im Wasser leicht löslich. Es wird in der Regel in dünnen Schichten auf Porcellan getrocknet und bildet dann rothbraune Schuppen. Beim andauernden Kochen zersetzt es sich und bildet Oxydulsalz.

2) Dieses Doppelsalz mit der Formel $(C_6H_5O_7)_3 \cdot Fe_2 \cdot (NH_4)_3$ ist officinell. Man nennt es auch Ammoniumferridcitrat. Es ist im Wasser leicht löslich.

3) In der Abhandlung „Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze“ von Eder und Valenta (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien

II. Uran-Verbindungen.

Viele Uransalze sind lichtempfindlich (s. Bd. I, S. 22) und zwar zersetzen sich viele organische Uranoxydsalze im Lichte unter Bildung

---

1880, Bd. 82, Octoberheft) sind diese Verbindungen beschrieben und wir geben einen Auszug hieraus:

I. Ferridoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_3$.

Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Es ist das normale Ferridoxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$.

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar und erst ein grosses Uebermass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100° C., um eine theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Dagegen hält sich die Lösung bei monatelangem Aufbewahren bei 15—30° C. gänzlich unverändert.

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in eine hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. Basische Ferridoxalate.

Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag von basischem Ferridoxalat. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist.

III. a. Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 + 6H_2O$.

Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. — Mischt man eine kaltgesättigte Eisenvitriollösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, dass eine klare blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Krystalle. In Wasser ist es schwierig löslich.

1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	21,37	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8	20,91	
17	14,97	
50	2,76	
100	0,85	

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

von Uranoxydulsalzen, welche ähnlich wie Eisenoxydul-Verbindungen kräftige Reductionsmittel sind und aus Silber- und Goldlösungen Metall fällen.

Man verwendet in der Photographie am meisten das Urannitrat (salpetersaure Uranoxyd), welches aus der wässerigen Lösung mit

---

Durch Ferridcyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.

b. Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat.

$$Fe_2(C_2C_4)_4 \cdot K_2 + 5H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalat mit Ferridoxalat oder sättigt man übersaures Kaliumoxalat mit Ferridhydroxyd oder mischt man eine Kaliumoxalatlösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus (?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Uebermass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat und Ferridoxalat. Es ist in Wasser leicht löslich.

Das olivenbraune Salz gibt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es ist in Wasser leichter löslich als das smaragdgrüne Salz. 1 Theil löst sich bei 21° C. in 1,09 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt.

IV. Normales smaragdgrünes Natrium-Ferridoxalat.

$$Fe_3(C_2O_4)_3 \cdot Na_6 + 11H_2O.$$

Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind. Es ist in Wasser leicht löslich. 1 Theil des Salzes löst sich bei 17° C. in 1,69 Theilen Wasser, bei 100° C. in 0,55 Theilen Wasser.

V. Normales Ammonium-Ferridoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8H_2O$.

Aehnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.

1 Theil des Salzes erfordert bei

0° C.	2,34	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17	2,10	
35	0,92	
55	0,56	
100	0,29	

6 Mol. Krystallwasser krystallisirt; soll das Salz in Collodion gelöst werden, so ist es zuerst zu trocknen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether gut löslich. Für sich allein ist es nicht lichtempfindlich, sondern nur in Berührung mit organischen Substanzen (s. Bd. I, S. 22). Vielleicht noch besser als diese Verbindung ist zu verwenden: das Uranchlorid, oxalsaure Uranoxyd und dessen Doppelsalze, sowie wahrscheinlich das citronensaure und weinsaure Salz, welche jedoch noch wenig studirt sind.

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

VERÄNDERUNGEN VERSCHIEDENER EISEN-VERBINDUNGEN IM LICHTE.

I. Photochemische Zersetzung von Lösungen von Eisenverbindungen.

Ueber die Zersetzung verschiedener Eisenverbindungen im Lichte haben wir bereits im I. Bande dieses Werkes berichtet: Verschiedene dieser photochemischen Processe wurde vom Verfasser im Jahre 1880 genauer untersucht.[1]) Wir geben im Nachfolgenden die diesbezügliche Abhandlung aus den Sitzungsberichten der Wiener Akad. der Wissenschaften wieder:

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Aether vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuscheff'sche Nerventinktur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe.[2]) Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird „indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet".[3])

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet.[4]) Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

---

1) Eder, Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze im Lichte. (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abth. 1880. October-Heft.

2) S. Eder, Geschichte der Photochemie. Photogr. Correspondenz. Bd. 18, S. 9 und ff.

3) Gehlen's Journ. Bd. 3, S. 566.

4) Compt. rend. 1861. Bd. 52, S. 94.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämmtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Eisenchlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photantitupimeters" benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde.[5]) Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction. — Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat (-oxalsaures Eisenoxyd) zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe \cdot C_2O_4) + 2CO_2,$$

neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831[6]), später wurde sie von Suckow[7]), Draper[8]) und Reynolds[9]) weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. Solange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods[10]) versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete.[11]) Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte Untersuchuug über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählich ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzer-

---

5) Etude sur la force chimique dans la lumière du soleil. 1875. Marchands Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 ccm Eisenchloridlösung von 24 Grad B., 20 ccm Oxalsäurelösung von 5 Proc. und ungefähr 70 ccm Wasser.

6) Schweigg, Journ. Bd. 62, S. 90.

7) Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1882. S. 27.

8) Philos. Mag. 1857. Bd. 51, S 161. Dingler, Polytech. Journ. Bd. 146, S. 29.

9) British Journ. of Photography. 1861. S. 9.

10) S. Bd. I, S. 162 unseres „Ausführlichen Handbuchs f. Photogr."

11) Journ. de. Pharm. 1838. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 345.

setztem Salze, Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischem Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2FeC_2O_4 + 3K_2 \cdot C_2O_4 + 2CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzeres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferridcitrat und Tartrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt[12]) und von ihm und Draper[13]) die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittels Silbernitrat[14]) quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferrid-Cyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0,75 Proc. Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte enstandene Menge Eisenoxydul (resp. Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17 bis 20 Grad C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	100	Ammonium-Ferridoxalat . .	80
Ferridoxalat	89	Kalium-Ferridoxalat	78

12) „On the Action of the Solar Spectrum“, Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. S. 467.

13) Philos. Mag. 1845. Bd. 27, S. 435.

14) Sitzb. der k. Acad. d. Wissensch. Wien. 1880. Januar-Heft.

Ferridtartrat	80	Eisenchlorid + Citronensäure .	19
Ammonium-Ferridtartrat .	80	Eisenchlorid + Weinsäure . .	25
Ammonium-Ferridcitrat .	15		

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reduzirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Qxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure[15]) und durch die Reduktion des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffs zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides, sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheil nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator" bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für eine Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten, vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise

---

15) Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (Cailletet, Journ. de Pharm. Bd. 33, S. 449. Chem. Centralblatt. 1879. S. 14).

zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grösserere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Giltigkeit bei Lösungen von 1 bis 5 Proc. Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe deshalb dem Natrium-Ferridoxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit

Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

In einer späteren Abhandlung „Untersuchungnn über die chemischen Wirkungen des Lichtes“ (Sitzber. d. k. Acad. der Wissensch. in Wien. II. Abth. 1885. Juli-Heft) setzte der Verfasser diese Versuche fort und theilte das nachfolgende photochemische Verhalten dieser Substanzen mit:

1. Verhalten von gelöstem Ferridcyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht.

Dass eine wässerige Lösung von Ferridcyankalium im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages und von Ferrocyankalium zersetzt wird, ist bekannt. Ueber den Verlauf der Reaction und die Quantität der photochemischen Reactionsproducte liegt jedoch nichts vor. Zum Studium derselben setzte ich Lösungen von verschiedener Concentration in verschlossenen Flaschen vom 28. Juli bis 2. November 1884 der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und liess in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferro-Cyankalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sogenanntes „lösliches Berlinerblau“ vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze grösstentheils entfernt sind. Zur quantitativen Bestimmung des Niederschlages wusch ich gegen das Ende der Operation mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich mit Alcohol; dann wurde der Niederschlag bei 100 Grad C. getrocknet und gewogen.

Das Ferrocyankalium wurde im Filtrat, welches neutral reagirte, durch Fällen mit Bleiacetat und Titriren des gefällten Ferrocyanblei mit Kaliumhypermanganat[16]) bestimmt.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferridcyankaliumlösung macht sich durch den Geruch schon bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60 Grad C. viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig; desgleichen geben erstere beim Destilliren mit Natriumbicarbonat leicht nachweisbare Mengen Blausäure im Destillat, letzteres nur bedeutend geringere Quantitäten.

Die Quantität der Zersetzungsproducte wurde in 150 ccm von folgenden verschieden concentrirten Lösungen bestimmt:

Eine 8procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0,041 g Berlinerblau und 0,703 g Ferrocyankalium.

Eine 4procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0017 g Berlinerblau und 0,432 g Ferrocyankalium.

Eine 1procent. Ferridcyankaliumlösung schied aus: 0,023 g Berlinerblau und 0,322 g Ferrocyankalium.

Daraus geht hervor, dass im Lichte auf je 1 Gewichtstheil Berlinerblau 7 bis 25 Gewichtstheile Ferrocyankalium (nebst Blausäure) gebildet werden. Eine 1procent. Lösung zersetzt sich relativ rascher als eine 8procent. Lösung.

16) Das Ferrocyanblei wurde zuvor in Aetzkali gelöst und dann mit Salzsäure angesäuert.

Gemische von Ferridcyankaliumlösung mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Eine Lösung (150 ccm), welche enthielt:

8 Procent Ferridcyankalium + 8 Procent Zucker gab 0,092 g Berlinerblau und 1,032 g Ferrocyankalium.

1 Procent Ferridcyankalium + $^1/_2$ Procent Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0,64 g Ferrocyankalium.

8 Procent Ferridcyankalium + 4 Procent Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau 0,528 g Ferrocyankalium.

Es zersetzen sich also diese Gemische in derselben Zeit rascher, als reines Ferridcyankalium. Dass die 1procent. Lösung bei der Analyse einen grösseren Gehalt an Ferrocyankalium gab, mag an einer Ungenauigkeit der Bestimmung liegen.

Ferridcyankalium + Kaliumcitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Gelöstes Ferridcyankalium + Bleiacetat gibt im Lichte einen blauweissen Niederschlag von Ferrocyanblei, welches mittels unterschwefligsaurem Natron extrahirt werden kann, neben Berlinerblau.

Ferridcyankalium + Uranoxydsulfat ist lichtempfindlicher als das vorige Gemisch; es gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Ferrocyanuran enthält.

Ferridcyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet sich Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

2. Relative Lichtempfindlichkeit der Lösungen von Ferridcyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen.

Gelöstes Ferridcyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferridcyanammonium. Beide sind bei Lichtabschluss sehr lange haltbar. Ferridcyanwasserstoff-Lösung bläut sich auch im Dunklen; aber rascher am Lichte.

Reines Ferridcyaneisen verhält sich gegen Licht wie ein Gemisch von Ferridcyankalium + Eisenalaun. Letzteres zersetzt sich auch im Dunklen allmählich unter Bildung von Berlinerblau und Blausäure; im Lichte geht der Process jedoch viel schneller vor sich.

Ferridcyankalium + Eisenchlorid (gleiche Molecüle) ist auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatlicher Lichtwirkung Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferridcyankalium ab. Ueberschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferridcyankalium im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Blau, dann erst Grün. Es entwickelt sich stets (auch im Finstern) Blausäure.

Gelöstes Nitroprussidnatrium dessen Lichtempfindlichkeit schon seit langer Zeit bekannt war, ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher, als Ferridcyankalium. Es bildet sich im Lichte Berlinerblau und Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an.

Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als ersteres für sich allein und kommt an Lichtempfindlichkeit dem Ferridoxalat nahe.

Folgende Tabelle gibt die relative quantitative photochemische Zersetzung einer Anzahl von Substanzen in 3proc. Lösung während viertägiger Belichtung von 40 cm Flüssigkeit.

1. Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt 0,028 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).

2. Eisenammoniakalaun + Citronensäure gibt 0,015 g Eisenoxydul (vorhanden als citronensaures Salz).
3. Kaliumferridoxalat gibt 0,022 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
4. Ferridoxalat gibt 0,036 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
5. Nitroprussidnatrium gibt 0,002 g Berlinerblau.
6. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid gibt 0,039 g Berlinerblau.
7. Ferridcyankalium + Eisenalaun[17]) gibt 0,004 g Berlinerblau.
8. Ferridcyankalium + Eisenchlorid gibt im Lichte 0,039 g Berlinerblau.
9. Ferridcyankalium + Eisenchlorid (im Finstern) gibt 0,022 g Berlinerblau, Differenz = 0,17 g.
10. Eisenammoniakalaun + Zucker
11. „ + Alcohol } keine Reduction.
12. „ + Harnstoff

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Citronensäure zersetzt sich langsamer als Ferridoxalat. Es ist noch bemerkenswerth, dass Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt, als Ferridsulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) mit Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zersetzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Eisenoxydsulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

II. Veränderungen von Papieren etc., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind.

Im Allgemeinen erleiden die lichtempfindlichen Eisenverbindungen dieselben photochemischen Veränderungen wie die Lösungen, wenn man Papier, Leinwand, Gelatine u. dgl. damit überzieht und dem Lichte aussetzt; dies gilt z. B. von dem oxalsauren, citronensauren Eisenoxyd und dgl. Jedoch wird die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung dadurch beeinflusst, je nachdem die Schichte mehr oder weniger trocken ist. Es muss deshalb keinesfalls dasjenige Präparat, welches in gelöstem Zustande sehr lichtempfindlich ist, dieselbe verhältnissmässige Lichtempfindlichkeit in getrockneten Schichten auf Papier aufweisen.[18]) (Vergleiche oben S. 187.)

Mitunter beschleunigt die organische Substanz des Papieres den photochemischen Process, wenn das Salz an und für sich geringe oder keine Lichtempfindlichkeit hat; so ist z. B. Eisenchlorid, sowie Urannitrat für sich allein unempfindlich, auf Papier erleiden sie aber im Lichte eine Reduction zu Oxydulsalzen. Keinesfalls wird aber in diesem Falle dieselbe Empfindlichkeit erreicht, wie bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure etc.

---

17) Erleidet während dieser Zeit im Finstern eine so geringe Veränderung, dass sich kein wägbarer Niederschlag bildet.

18) Noch auffallender tritt eine ähnliche Erscheinung beim Kaliumbichromat in Gemengen mit organischen Substanzen hervor. Bei diesen ist die Empfindlichkeit in wasserfreiem Zustande gering, bei Gegenwart von hygroscopischer Feuchtigkeit viel grösser, in wässeriger Lösung aber häufig fast Null.

III. Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind.

Die Farbenänderung dieser Eisensalze im Lichte ist entweder fast ganz unmerklich, z. B. bei der Umwandlung von Eisenoxyd- oder Uranoxydsalzen in Oxydulsalze im Lichte, oder sie ist wohl deutlich bemerkbar, aber das Product der Lichtwirkung besitzt keine genügend hübsche und intensive Färbung, um zur Bilderzeugung unmittelbar verwendet zu werden.

Deshalb ist man genöthigt, durch chemische Reagentien das schwach gefärbte photochemische Zersetzungsproduct in einen anderen intensiv gefärbten Körper umzuwandeln, welcher deutlich sichtbar und hinlänglich haltbar ist.

Zur Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes auf Papier dienen folgende Reactionen:

Verwendeter lichtempfindl. Körper	Product der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproductes	Name des darauf gegründeten photographischen Processes
Eisenoxydsalz (oxalsaures, citronensaures, weinsaures Eisenoxyd; oder Gemische von Eisenchlorid mit organischen Substanzen).	Eisenoxydulsalz (oxalsaures Eisenoxydul etc. oder Eisenchlorür).	Ferridcyankalium (gibt mit Eisenoxydulsalzen unlösliches Berlinerblau, mit Eisenoxydsalzen aber eine lösliche Verbindung, welche sich auswaschen lässt).	Blau.	Cyanotypie (gibt nach einer Zeichnung weisse Linien auf blauem Grunde).
desgl.	desgl.	Ferrocyankalium (gibt mit Eisenoxydsalzen einen blauen, mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag.	Blau.	Cyanotypie oder Pellet's Lichtpausverfahren (gibt nach einer Zeichnung blaue Linien auf weissem Grunde).
Citronens. Eisenoxyd.	Citronens. Eisenoxydul.	Chlorgold (an jenen Stellen des Papieres, wo sich Eisenoxydulsalz gebildet hat, wird metallisches Gold reducirt).	Bräunlich.	Chrysotypie
Oxalsaures Eisenoxyd.	Oxalsaures Eisenoxydul.	Platinchlorür oder Platinchlorid (an jenen Stellen, wo sich Eisenoxydulsalz gebildet hat, wird Platin reducirt).	Schwärzlich.	Platinotypie
Salpeters. Uranoxyd (nebst organ. Substanzen).	Uranoxydulsalz.	Silbernitrat (das Uranoxydulsalz reducirt metallisches Silber).	Schwärzlich.	Wothlytypie etc.
Eisenchlorid und Kupferchlorid.	Kupferchlorür.	Rhodankalium, dann Ferridcyankalium (das Kupferchlorür geht in rothbraunes Ferrocyankupfer über).	Rothbraun.	Obernetter's Copirprocess ohne Silbersalz.

Diese Uebersicht ist weit entfernt, erschöpfend zu sein; allein sie zeigt zur Genüge das Wesen derartiger photographischer Copirprocesse.

(Weitere Einzelheiten siehe unter Capitel XXVI.)

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

UEBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER COPIRMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER EISENVERBINDUNGEN.

Zu photographischen Copirprocessen wurden Eisenverbindungen (besonders das später so häufig verwendete citronensaure Eisenoxyd und Blutlaugensalz) zuerst von Sir John Herschel im Jahre 1842 mit Erfolg versucht und genau beschrieben (s. S. 185); die hiermit begründeten Copirprocesse, besonders aber die Cyanotypie, wurden für das Lichtpausverfahren von hoher Wichtigkeit.

Die ersten Untersuchungen Herschel's über das Verhalten verschiedener Eisenverbindungen gegen das Licht sind in den „Philosophical Transactions" vom Jahre 1842 veröffentlicht. Wir theilen im Nachfolgenden die wichtigsten Stellen mit, weil sie auch für künftige Untersuchungen von Werth sind.

I. Ferridcyankalium.

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ferridcyankalium, so wird es empfindlich gegen Licht. Es wird im Sonnenlichte Berlinerblau erzeugt und nach einer $^1/_2$—1 stündiger Belichtung an der Sonne erhält man eine schöne Copie, welche man mittels Wasser fixiren kann; Zusatz von etwas Natriumsulfat in Waschwasser befestigt das Berlinerblau auf der Faser. (Herschel, i. J. 1842.)

Wird Papier mit Ferridcyankalium getränkt und unter einem Bilde belichtet, so entsteht beim Waschen a) mit Silbernitrat-Lösung eine bräunliche bis röthliche Copie ohne Werth; — b) beim Waschen mit Cobaltnitrat oder Chlorid ein braunrothes Bild, bestehend aus Ferrocyancobalt. — Wird das Papier mit Ferrocyankalium getränkt, so ist es gleichfalls lichtempfindlich und gibt ähnliche Bilder (Burnett's Phot. Notes. 1857. S 160. Kreuzer's Jahrbuch für Phot. 1857. S. 64). — Das schwache blaue Bild, welches man durch Belichten eines bloss mit Ferridcyankalium

getränkten Papieres erhält, wird durch kurzes Eintauchen in eine gesättigte Quecksilberchlorid-Lösung intensiver; man wäscht, giesst eine mässig erwärmte starke Oxalsäurelösung darüber, wäscht mit Wasser und erhält so blaue Lichtbilder (Niepce, Compt. rend. Bd. 48, S. 740. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. III, S. 42). — Diese Reactionen wurden nicht practisch verwendet.

II. Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium auf Papier ist viel weniger lichtempfindlich als Ferridcyankalium; es wird im Lichte sehr langsam blau. (Herschel, i. J. 1842.) Es ist für sich allein nicht zu photographischen Processen verwendbar.

III. Ferridcyankalium und Eisenoxydsalze.

Die Intensität der sub 1 erwähnten Wirkung wird erhöht, wenn man etwas Eisenoxydsalz zusetzt; jedoch wird in diesem Falle der weisse Grund des Papieres leicht blau. Mischungen von Ferridcyankalium und Eisenchlorid sind lichtempfindlich. (Herschel, i. J. 1842; s. ferner S. 189).

Nimmt man statt des Eisenchlorids eine Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak, so erhält man bemerkenswerthe photographische Erscheinungen. Im Lichte bildet sich rasch eine Blaufärbung von Berlinerblau. (Herschel.)

Diese Reaction beruht in erster Linie auf der Reduction des Eisenoxydsalzes im Lichte zu Eisenoxydulsalz, welches mit dem vorhandenen Ferridcyankalium Berlinerblau gibt. Darauf gründete Herschel die Cyanotypie (s. diese).

Copien auf citronensaurem Eisen-Papier sind wenig sichtbar; sie wurden deshalb als Zauberphotographien mit einer separaten Lösung von rothem Blutlaugensalz, worin das Bild blau hervortritt, im Jahre 1866 von Hughes in England verkauft. (Phot. Mitth. 1866. 3, 78.)

IV. Citronensaures oder weinsaures Eisenoxyd. — Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium.

Wird Papier bloss mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak getränkt, so wird es hellgelb; in Sonnenlicht wird es ockerfarbig und selbst grau. Aber selbst nach sehr kurzer Belichtung, wenn die Wirkung noch gar nicht sichtbar ist, erhält man durch Bestreichen mit einer Lösung von Ferridcyankalium auf den belichteten Theilen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau; das Eisensalz wird also an diesen Stellen in Oxydul verwandelt. (Herschel, i. J. 1842.) Das unveränderte Eisenoxydsalz bläut sich nicht mit dem Ferridcyankalium.

Die Reaction unter dem Einflusse des Lichtes ist in diesem Falle dieselbe, wie bei dem Gemische des citronensauren Eisenoxyds mit

Ferridcyankalium, nur wird die Bläuung durch eine separate Manipulation hervorgebracht.

Selbstverständlich entsteht eine negative Copie, d. h. eine Zeichnung mit weissen Linien auf blauem Grunde. (Vergl. unten bei Cyanotypie.)

Im Jahre 1879 beschrieb Poitevin[1]) eine besondere Art der Präparation der empfindlichen Papiere mit citronensaurem Eisenoxyd. Er bestrich Papier mit concentriter Eisenchloridlösung (1 : 8), trocknete in Dunklen und tauchte die Blätter in Ammoniak, wodurch Eisenoxyd am Papier ausgeschieden wird; solche Papiere sind nach dem Trocknen sehr haltbar und nicht lichtempfindlich, durch Bestreichen mit einer Lösung von Citronensäure (1 : 3) und Trocknen im Dunklen werden sie lichtempfindlich. Die Bilder können mit Blutlaugensalz, Silbernitrat, Goldlösung etc. sichtbar gemacht werden, wie bereits Herschel (s. S. 197) angab.

Aehnlich wie das citronensaure Eisenoxyd und seine Doppelsalze verhält sich das weinsaure Eisenoxydammoniak auf Papier, wie bereits Herschel (1842) angab; auch das weinsaure Eisenoxyd ist für sich lichtempfindlich[2]).

Nach Halleur[3]) sind auch Doppelsalze von oxalsaurem, citronensaurem und weinsaurem Eisenoxyd mit Kali oder Natron, sowie das Eisenalaun (?) anwendbar.

Das mit äpfelsaurem Eisenoxyd getränkte Papier färbt sich im Lichte bräunlich. Der schwache Lichteindruck lässt sich weder mit Chlorgold noch Silbernitrat kräftigen. (Liesegang, Arch. 1865. 1.)

V. Schwefelcyankalium und Eisenoxydsalze.

Wird Schwefelcyankalium mit dem citronensauren oder weinsauren Eisenoxydammoniak gemischt, so entsteht nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure eine eigenthümliche rothe Färbung. Die Mischung auf Papier aufgetragen, wird im Dunklen von selbst weiss. Setzt man mehr Säure zu, so bleibt das Papier gefärbt und gibt im Lichte Abdrücke, die, wie beim Guajacharz, deutlicher auf der Rückseite als der rechten Seite des Papieres erscheinen. Die Abdrücke sind matt und nicht haltbar. (Herschel, 1842.)

VI. Citronensaures Eisenoxyd gemischt mit gelbem Blutlaugensalz.

Wenn Papier, welches mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak bestrichen, getrocknet und dann mit gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) getränkt wird, so entsteht bei nachfolgender Belichtung nicht sofort Berlinerblau, sondern das Papier wird

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1879. S. 294. Phot. Corresp. 1879. S. 251.

2) Weinsaures Eisenoxyd in Wasser gelöst, scheidet im Sonnenlicht ein krystallinisch gelblich-grünes Pulver ohne Gasentwicklung aus. (Schoras' Bericht der Chem. Gesellsch. 1870. S. 11. Chem. Centralbl. 1870. S. 81.)

3) Halleur, Die Kunst der Photographie. 1853.

rasch purpur-violett und beim Trocknen ganz schwarz. In diesem Zustande ist das Papier (nach Herschel, 1842) sehr lichtempfindlich; es gibt sehr tiefe und scharfe Bilder, die aber im Dunklen der Luft ausgesetzt, wieder schwarz werden. Es ist nicht möglich, diese Bilder zu fixiren. Wenn man sie mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, verschwinden sie, kommen aber gleich wieder mit umgekehrtem Licht und Schatten zum Vorschein. Nun sind sie fixirt, und wenn das Ammoniak durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist, so wird ihre Farbe reines Berlinerblau, das beim Trocknen viel nachdunkelt. (Herschel, i. J. 1842.)

VII. Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium.

Wird Papier mit citronensaurem Eisenoxyd oder citronensaurem Eisenoxydammoniak u. dgl. bestrichen und dem Lichte ausgesetzt, so bildet sich bekanntlich im Lichte Eisenoxydulsalz.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wirkt nun auf Eisensalze folgendermassen: Es gibt mit Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) sofort einen intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau; mit Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) aber bildet sich ein weisser Niederschlag (sog. Berlinerweiss), welcher sich an der Luft aber ziemlich rasch bläut und allmählich gleichfalls in Berlinerblau übergeht.

Deshalb entsteht beim Behandeln einer Copie auf Eisencitrat-Papier an den nicht vom Lichte getroffenen Stellen ein positives blaues Bild (blaue Linien auf weissem Grunde), während die belichteten Stellen einen weissen Niederschlag enthalten. Leider dunkelt (trotz des Waschens) dieser weisse Niederschlag rasch nach, weshalb niemals der Grund rein weiss bleibt, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln ergreift. Herschel hatte diese Beobachtung bereits 1842 unter Anwendung von citronensaurem und weinsaurem Eisenoxyd gemacht.[4])

---

4) Nach Herschel (1842) verhält sich das citronensaure Eisenoxydammoniak und weinsaure Eisenoxydammoniak (auf Papier aufgetragen) im Lichte ähnlich. Das Sichtbarmachen des schwachen Lichteindruckes kann mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz geschehen. Das ursprüngliche Lichtbild ist schwach negativ sichtbar; sobald das Blutlaugensalz in sehr dünner Lage aufgestrichen wird, verschwindet das negative Bild und langsam erscheint ein violettblaues Positiv auf grünlich gelbem Grund, von grösserer Schärfe und zartem Ton. Wirft man das Bild in Wasser, so geht es sofort in Berlinerblau über und das Bild verliert viel an Schärfe. Besser ist es, wenn man der Blutlaugensalz-Lösung Gummi arabicum zusetzt, dann hat der Niederschlag von Berlinerblau Zeit, sich mit der Papierfaser besser zu verbinden. (Herschel, 1842.)

Erst durch Pellet in Paris wurde die Herstellung positiver Lichtpausen mittels Eisensalzen und Ferrycyankalium bedeutend vervollkommnet, so dass es schöne reine Copien mit blauen Linien auf rein weissem Grunde liefert (s. u.). Dies gelingt nur, wenn man das Papier mit einem Gemische von lichtempfindlichen Eisensalzen mit Gummi arabicum überzieht (nämlich: citronensaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und Gummi). Der Gummi hindert nicht nur das Anlegen von dem verunreinigenden Berlinerweiss an die Papierfaser, sondern wirkt auch namentlich in der Weise, dass die nicht belichteten Stellen viel leichter von der Blutlaugensalzlösung durchdrungen werden, als die belichteten[5]), weshalb nur das blaue Bild von Berlinerblau (dort, wo keine Lichtwirkung stattfand und Eisenoxydsalz vorhanden ist) bis zur Papierfaser eindringt und festhaftet, während das Berlinerweiss (dort, wo im Lichte Eisenoxydul entstand) an der Oberfläche der Gummischicht bleibt und durch schwache Säuren völlig entfernt werden kann (das Capitel über Pellet's Gummi-Eisenverfahren s. u.). Der Nutzen des Gummi arabicum bei diesem Process wurde wohl von Pellet zuerst practisch verwerthet, dessen Methode in einem besonderen Capitel beschrieben ist.

Townsend nahm: 10 Theile Eisenchlorid, 5 Theile Citronensäure und Weinsäure und 100 Theile Wasser[6]); Collache[7]): 7—10 Theile Gummi, 2—3 Theile Eisenchlorid von 45 Grad R. und soviel Wasser als auf 100 Theile fehlten. In beiden Fällen wird das Lichtbild, ähnlich wie bei Pellet's Process, mit gelbem Blutlaugensalz entwickelt.

VIII. Behandlung der Lichtbilder auf Eisensalzen mit Chlorgold (Chrysotypie).

Die Umwandlung der Eisenoxydsalze im Lichte zu Oxydul kann auch mittels Chlorgold nachgewiesen werden. Präparirt man Papier mit citronensaurem Eisenoxydammoniak, trocknet, belichtet es und bestreicht es mit (mittels Soda neutralisirter) Chlorgold-Lösung, so erscheint sofort ein intensives Bild von ausserordentlicher Schärfe und Feinheit, in dem sich metallisches Gold durch Reduction nur an jenen Stellen niederschlägt, wo im Lichte ein Eisenoxydulsalz entstanden ist. Man fixirt durch Waschen mit Wasser. Dann trocknet man zwischen Saugpapier und überstreicht es auf beiden Seiten mit schwacher Jodkalium-Lösung. Ist in den Poren des Papieres noch Chlorgold enthalten, so werden die Lichter schmutzigbraun; durch neuerliches Waschen mit

---

5) Pizzighelli, Anthrakotypie und Cyanotypie. 1881. S. 15.

6) Phot. Mitth. 1879. S. 202; aus Brit. Journ. Phot. 1879. S. 319. Pizzighelli a. a. O. S. 11.

7) Journ. de l'Industrie phot. 1880. S. 100. Pizzighelli a. a. O. S. 12.

Wasser wird das Bild weiss und völlig fixirt. (Herschel, i. J. 1842.) Den Process nannte Herschel: Chrysotypie.

IX. Sichtbarmachen der Lichtbilder auf Eisensalzen mittels Silbernitrat.

Wenn man das Bild auf citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxydammoniak mit Silbernitrat behandelt, so entsteht ein kräftiges scharfes Bild binnen einigen Minuten[8]). Es soll mit Fixirnatron-Lösung fixirt werden (Herschel, 1842). Dieser Copirprocess wurde später Argentotypie genannt. Mittels oxalsaurem Eisen sowie Uransalzen entstehen analoge Bilder (s. S. 208).

Im Jahre 1843 theilte Herschel im „Athenaeum" (vom 16. Sept. 1843) ein Copirverfahren mit, worin das Lichtbild mittels Hauch sichtbar gemacht wird.

Ein Gemenge von Eisenweinsäure (spec. Gew. 1,023)[9]) mit Silbernitrat-Lösung (spec. Gew. 1,200), ungefähr im Verhältniss 1 : 2, bildet eine blassgelbe Flüssigkeit, welche auf Papiere noch feucht unter einem Kupferstich durch einige Secunden in der Sonne belichtet nach Herschel keinen sichtharen Eindruck erhält. Im Finstern aber kommt das Bild nach und nach zum Vorschein und wird oft sehr intensiv. Hat man das Papier im Finstern getrocknet, legt es mit einem Kupferstich in den Papierrahmen und setzt es 30 Secunden oder 1 Minute lang den Sonnenstrahlen aus, so wird das Bild durch blosses Anhauchen, oder indem man es in ein Gefäss hängt, auf dessen Boden sich warmes Wasser befindet, bis zur bedeutenden Intensität hervorgerufen. Ebenso entwickelt es sich, wenn man das Papier zwischen feuchte Blätter legt. Lässt man es so lange im Lichte liegen, bis es anfängt schwach sichtbar zu werden, so wird das Bild später im Dunkeln ohne weitere Behandlung viel intensiver (L'institut, 12, 85. Martin's Handb. d. Photogr. 1852. 110).

Diese Zersetzung ist dadurch zu erklären, dass im Licht weinsaures Eisenoxydul entsteht, welches allmählich Silber reducirt und so das Bild zur Entwicklung bringt. Feuchtigkeit befördert den Process namhaft.

X. Oxalsaures Eisenoxyd. — Sichtbarmachen damit hergestellter Lichtbilder mittels Silbernitrat oder Blutlaugensalz etc.

Die Lichtempfindlichkeit der wässerigen Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd hatte Döbereiner im Jahre 1831 beobachtet[10]), welcher die im Lichte bewirkte Reduction zu oxalsaurem Eisenoxydul unter

---

8) Im Lichte entsteht aus Eisenoxydsalz Eisenoxydulsalz, welches aus Silbersalzen metallisches Silber ausscheidet.

9) Die Eisenweinsäure (richtiger weinsaures Eisenoxydul oder Oxyd) wird nach Herschel bereitet, indem man eisenweinsaures Ammoniak (richtiger weinsaures Eisenoxyd-Ammoniak) mit Bleizucker fällt und den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. (Viel besser wirkt eine ganz gewöhnliche Lösung von weinsaurem Eisenoxyd. Anm. d. Verf.)

10) Schweigger's Journal. Bd. 62, S. 90.

Kohlensäure-Entwickelung bekannt gab. Auch Suckow[11]) u. A.[12]) bestätigten dies.

Robert Hunt theilt zuerst im Jahre 1844 mit[13]), dass das oxalsaure Eisenoxyd an Stelle des von Herschel angewendeten Salzes zu photographischen Processen auf Papier verwendet werden könne. Er sagt, dass das Ferridoxalat mit etwas überschüssiger Oxalsäure das Papier lichtempfindlich mache und dass (nach Herschel's Vorgang) Waschen mit Silbernitratlösung ein schwaches Bild erzeuge. Wird Papier mit Ferridoxalatlösung, dann mit Ferrocyankaliumlösung gebadet, so entsteht ein blaugefärbtes Papier, welches sehr lichtempfindlich ist und in der Sonne die Farbe rasch verändert. Wäscht man es nach der Belichtung mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Goldchloridlösung, so entsteht ein intensiveres blaues Bild, welches durch Waschen mit Ferrocyankaliumlösung oder Jodkalium haltbarer wird (Hunt).

Auch Draper theilte mit, dass man das im Lichte auf mit oxalsaurem Eisenoxyd getränktem Papier entstandene Bild mit einer schwachen (0,4 proc.) Silbernitratlösung entwickeln kann, wobei an den belichteten Stellen durch Vermittelung des dort befindlichen oxalsauren Eisenoxyduls dunkles metallisches Silber reducirt wird. (Phil. Magaz. 1857. Bd. 51, S. 163. Dingler, Bd. 146, S. 31. Kreutzer, Jahrb. d. Phot. 1857. S. 281.)

Phipson theilte im October 1861 ein Copirverfahren mit oxalsaurem Eisenoxyd mit (im „Moniteur de la Photographie") [14]), bei welchem er Papier auf einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd nebst etwas oxalsauren Ammoniak schwimmen liess, nach dem Trocknen 10—20 Minuten unter einem Negativ belichtet, und in destillirtem Wasser gut auswusch; es bleibt ein schwaches gelbes Bild, das aus oxalsaurem Eisenoxydul besteht, zurück. Er kräftigte dasselbe, indem er es in eine (mit ein wenig Ammoniak versetzte) Lösung von Kaliumhypermanganat eintauchte, wodurch das Bild braun und kräftig wird. (Es bildet sich durch Wechselzersetzung rothbraunes Eisenoxyd und dunkelbraunes Manganoxyd.) Die Copien sind von hübschem Ton, zart und haltbar (durch schliessliches Behandeln mit Gerbstoff, Gallussäure u. dergl. können die Bilder schwärzlich gemacht werden).

Reynolds[15]) machte 1861 folgende Mittheilungen: Exponirt man ein mit oxalsaurem Eisenoxyd getränktes Papier dem Lichte, wäscht

---

11) Suckow, Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1837. S. 27.

12) Namentlich Draper (Dingler's Journ. Bd. 146, S. 29), Reynolds u. A. studirten diese photochemische Reaction. Ueber die damit hergestellten Photometer s. Bd. I, S. 22 und 162.

13) Hunt, Researches on Light 1844. S. 147.

14) Phot. Archiv 1862. S. 77.

15) Brit. Journ. Phot. 1861. Bd. 9. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 186.

dann die Copie und behandelt sie mit Ferridcyankalium, Silberoxydammoniak etc., so entsteht ein mangelhaftes Bild, weil das im Lichte entstandene oxalsaure Eisenoxydul im oxalsauren Eisenoxyd beträchtlich löslich ist und deshalb durch das Wasser entfernt wird. Da das oxalsaure Eisenoxydul in oxalsaurem Eisenoxydammoniak nur in geringer Menge löslich ist, so wird der Fehler beseitigt, wenn man oxalsaures Eisenoxydammoniak verwendet oder auch das oxalsaure Eisenoxyd-Papier in einer oxalsauren Ammoniaklösung wäscht. Das Ferridoxalat-Papier gestattet in kürzerer Zeit die Herstellung von Copien als Chlorsilber-Papier. Das Spectrum wirkt darauf ähnlich, wie auf Chlorsilber-Papier.

Borlinetto[16]) machte Papier mit einer Mischung von oxalsaurem und citronensaurem Eisenoxyd empfindlich und machte das schwache Lichtbild durch Bestreichen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung (1 : 30) sichtbar; hierauf wird mit Wasser gewaschen und mit Ammoniak fixirt. Er erhielt auf der Ausstellung in Florenz dafür eine Medaille. Ueber Verwendung von oxalsaurem Eisenoxyd in der Photographie s. S. 205; s. auch Capitel Platinotypie.

XI. Citronensaures Eisenoxyd und Kaliumbichromat.

Wird ein mit citronensaurem Eisenoxydammoniak präparirtes Papier belichtet, dann mit Kaliumbichromat bestrichen, so wird das Bichromat an dem belichteten Theile gerade so desoxydirt, wie wenn man es der Sonne ausgesetzt hätte. (Herschel, 1842.)

XII. Eisenjodid und chromsaures Eisen.

Jodeisen auf Papier fand Hunt wenig lichtempfindlich. Dagegen gibt chromsaures Eisen auf Glas oder Papier eine empfindliche Schicht; behandelt man ein darauf hergestelltes Lichtbild mit Silbernitrat, so bildet sich Silberchromat nur an den einen Stellen, nicht aber an den anderen. (Hunt, Researches on light. 1844.)

XIII. Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Process).

Wird Papier mit einem Gemisch von citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium getränkt, getrocknet und darauf ein Bild copirt und gewaschen, so verschwindet dieses sofort, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul einwirken lässt; man wäscht dann

16) Phot. Archiv 1864. S. 85.

gut aus. Will man das Bild wieder sichtbar machen, so braucht man es nur stark zu erwärmen, indem man etwa mit einem warmen Plätteisen darüber fährt; es erscheint mit brauner Farbe und verschwindet nach dem Erkalten wieder. Es kann dann immer wieder durch Erwärmen sichtbar gemacht werden. Manchmal jedoch verschwindet das Bild erst nach einigen Wochen. (Herschel, 1842.)

Ein ähnliches Verfahren ist das Amphityp-Verfahren, welches Herschel im Jahre 1844 während der Versammlung der British Association mittheilte.

Herschel's Amphityp-Process hat niemals zu einem in der Praxis ausführbaren Verfahren gedient, da er hierzu nicht genug studirt und vervollkommnet wurde; er ist aber von photochemischem Gesichtspunkte sehr interessant. Das empfindliche Papier kann entweder mit eisenweinsaurem oder eisencitronensaurem Quecksilberoxydul oder Oxyd oder auch Bleioxyd bereitet werden, wozu man sich einer Milch dieser Salze bedient; man kann auch durch aufeinanderfolgendes Auftragen der salpetersauren Salze diese respectiven Metalloxyde (jedes für sich oder vermischt) auf Papier bringen, indem man mit Lösungen von eisenweinsaurem oder citronensaurem Ammoniak (weinsaurem und citronensaurem Eisenoxyd-Ammon) abwechselt, wobei die Lösungen der letzteren zuletzt und in mehr oder weniger grossem Ueberschuss aufgetragen werden. Das so zubereitete Papier wird getrocknet und liefert je nach der Intensität des Lichtes, nach einer halben Stunde oder erst nach 5—6 Stunden ein negatives Bild, welches entweder nur blass und schwach oder von Fülle und wundervollem Reichthum (sowohl hinsichtlich des Colorits als des Details) und von prächtig sammetbrauner Farbe ist. Die ganz satten Bilder entstehen ohne Blei niemals, sei dieses nun unter den angewandten Ingredienzien oder im Papiere selbst.

In diesem Zustande sind die Bilder noch nicht permanent; sie verlöschen sogar im Dunkeln, wenn auch in verschiedener Schnelligkeit; einige schon (vorzüglich, wenn freie Wein- oder Citronensäure vorhanden ist) in ein paar Tagen, während andere ohne eine Veränderung zu erleiden, sich Wochen lang erhalten und sogar Jahre erfordern, um ganz zu verschwinden.

Die verschwundenen Bilder können wieder belebt werden, wobei jedoch ihr negativer Charakter in einen positiven und ihre Farbe von Braun in Schwarz verwandelt wird. — Man bereitet ein Bad von salpetersaurem Quecksilberoxyd in viel Wasser, lässt das basisch salpetersaure Salz absetzen und taucht das Amphityp so lange ein, bis jede Bildspur verschwunden ist; oft erscheint jetzt ein schwaches positives Bild von lebhaft gelber Farbe auf dem blassgelben Papiergrund. In der Kälte dauert der Process oft mehrere Wochen, in der Wärme mit demselben Erfolge nur mehrere Stunden. Das in heissem Wasser gewaschene Bild wird getrocknet und mit einem heissen Eisen, welches in einem solchen Grade erhitzt ist, dass das Papier nicht beschädigt wird, gebügelt; man kann bei dieser Operation ein zartes Papier über das Bild decken.

Wenn die Operation gelingt, besitzt man ein vollkommen ausentwickeltes schwarzes Bild. Auch wenn das Bild fleckig und anscheinend verdorben ist, so verschwinden beim Aufbewahren zwischen den Blättern eines Buches (besonders an einem feuchten Orte) diese Flecken allmählich, das Bild arbeitet sich selbst heraus, indem es beständig an Reinheit und Klarheit zunimmt, bis es zuletzt ganz das Ansehen eines Kupferdruckes annimmt.

Besonders schöne Bilder erhielt Herschel, als er das Papier zuvor mit gewissen Harnsäurepräparaten gewaschen hatte; die Harnsäure soll eines der merkwürdigsten und wichtigsten photographischen Elemente abgeben.

Die Intensität des ursprünglich negativen Bildes gibt keinen Massstab für die, des zu erwartenden positiven Bildes ab.

Diese Methode, je nach den aufeinanderfolgenden Operationen ein negatives oder positives Bild einzig und allein durch die Wirkung des Lichtes zu erzeugen, nannte Herschel Amphityp. (Dingler, Bd. 95, S. 136. Technologiste. 1845. S. 162.)

Ein Gemenge von citronensaurem Eisenoxydammoniak mit Quecksilberchloridlösung dient nach Uhlenhuth (Anweisung zur Daguerreotypie. 1845. S. 60) zur Erzeugung von Cyanotyp-Papier. Dieses wird nach dem Trocknen belichtet, mit einer gummihaltigen Lösung von Blutlaugensalz bestrichen und im Dunkeln getroeknet; man erhält so eine sehr beständige schöne Zeichnung, deren Färbung sich vom Purpur zum Grünblau abstuft. Ob und inwiefern bei dieser Methode, welche auf der Bildung von Berlinerblau mit dem im Lichte reducirten Eisenoxydul beruht, das Quecksilberchlorid wirksam ist, wurde nicht angegeben.

Mit einem Gemenge von citronensaurer Eisenoxydammoniaklösung (1 : 11) mit gleichem Volumen kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung wird Papier getränkt, wobei es gelblich (nicht bläulich!) werden soll. Man exponirt im Copirrahmen bis ein schwaches aber vollkommen sichtbares Bild erscheint. Hierauf überstreicht man es mittels eines Pinsels mit einer starken Cyankaliumlösung, zu welcher man soviel Gummi arabicum gesetzt hat, dass die Lösung leicht und gerade fliesst. Das Bild erscheint augenblicklich und verträgt das Licht. Je älter es wird, desto mehr gewinnt es an Schönheit, und Theile, die zuerst kaum zu sehen waren, treten mit grosser Intensität hervor (Halleur[17]).

XIV. Eisenchlorid mit Oxalsäure, Citronensäure etc.

Eisenchlorid auf Papier ist wenig lichtempfindlich; es wird aber durch Zusatz von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. sehr empfindlich und wird im Lichte zu Eisenchlorür reducirt, welches sich mit den organischen Säuren partiell in organische Eisenoxydulsalze umsetzt; das Verhalten solcher Lichtbilder ist dann ähnlich jenen von citronensaurem oder oxalsaurem Eisenoxyd, jedoch bewirkt die Gegenwart der vielen freien Säure häufig Nebenreactionen.

Draper beobachtete 1857 genau die starke Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Eisenchlorid mit Oxalsäure[18]), welche besonders zu photometrischen Zwecken ausgenützt wurde (s. Bd. I, S. 165); jedoch werden solche Gemische auch zu photographischen Zwecken für Papierbilder verwendet (s. S. 228).

Mischungen von Eisenchlorid mit organischen Säuren wurden später besonders von Pellet zur Herstellung der nach ihm benannten Lichtpausen benutzt (s. S. 228).

---

17) Halleur, Kunst-Phot. 1853. S. 84.

18) Philosoph. Magaz. Sept. 1857.

XV. Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Eisenoxydsalzen.

Eine merkwürdige photochemische Reaction von Eisensalzen wurde von Henri Garnier und Alphons Salmon (de Chartres) im Jahre 1858 entdeckt. Dieselben beobachteten, dass das citronensaure Eisenoxyd im Lichte seine Löslichkeit und hygroscopischen Eigenschaften ändert[19]).

Daraufhin gründeten die Genannten das erste Einstaubverfahren, mittels welchen sie Copien herstellten und in der Pariser photographischen Gesellschaft sowohl Papier- als Glasbilder dieser Art ausstellten; sie nannten das Verfahren „Procédé au charbon". — Sie theilten mit, dass das citronensaure Eisenoxyd sowohl auf Papier, als auch für sich allein auf Glas oder Metall, lichtempfindlich sei, und dass die vom Lichte getroffenen in Wasser, sowie alkoholhaltigem Wasser oder Glycerin eine geringere Löslichkeit erhalten. Das Papier wurde mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes bestrichen (mittels eines Tupfballens), getrocknet, unter einem positiven Bilde belichtet; man sieht dann ein schwaches Bild. Sie trugen nun mittels eines Tampons Kienruss oder ein anderes gefärbtes trockenes Pulver oder Metallsalze auf, welche nur an den nicht belichteten Stellen, die klebrig bleiben, haften; durch Hauchen unterstützten sie den Process. Fixirt wurde das Bild durch Waschen mit Wasser, wobei das Eisensalz sich auflöste und das Einstaubpulver am Papiere haften blieb. (Diese Methode der Fixation war unvollkommen, weil das Pulver theilweise abgeschwemmt wird.) Schliesslich wird mit Gummilösung dieses Kohlebild bedeckt. (Später, im Jahre 1859, gingen Garnier und Salmon von der Verwendung lichtempfindlicher Eisensalze im Einstaubverfahren ab und benutzten als hygroscopische Schicht eine Mischung von Ammoniumbichromat und Zucker.

Poitevin machte im Jahre 1860 die Beobachtung, dass sich eine Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure ähnlich verhält[20]).

Ein Gemisch von Eisenchlorid, Weinsäure und Gummi arabicum wird beim Trocknen in Wasser unlöslich, aber beim Belichten löslich oder quillt an. Er beschreibt noch folgende Versuche: Wird eine Glastafel mit einer Mischung von 10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 4 g Weinsäure überzogen, im Dunkeln getrocknet, unter einem Bilde in der Sonne 5—10 Minuten lang belichtet, so bemerkt man ein sehr schwaches Lichtbild. An feuchter Luft nehmen aber nur die vom

19) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1858. S. 220. (Juliheft.)

20) Bull. Soc. franç. Phot. 1860. S. 147 und 304. Kreutzer's Zeitschr. für Photogr. 1860. Bd. 2, S. 211 und 389. — Er legte solche eingebrannte Emailbilder auf Glas im Jahre 1864 der Pariser Photogr. Gesellschaft vor (Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1864. Bd. 7, S. 92).

Licht getroffenen Stellen Feuchtigkeit an, werden klebrig und halten ein aufgestaubtes Farben- oder Emailpulver fest.

Um also ein dauerhaftes transparentes Bild zu erhalten, braucht man nur die nicht insolirten Stellen mit angesäuertem Alkohol zu entfernen, die Platte zu trocknen und zu firnissen. Waren die angewendeten Farbepulver Metalloxyde oder Emaillepulver, so können sie natürlich dem Glase oder Porzellan eingeschmolzen werden.

Das eingestaubte Bild auf Glas kann durch Uebergiessen mit Rohcollodion, Waschen mit angesäuertem Wasser und Auflegen von gelatinirtem Papier abgehoben werden, ohne dass auf der Oberfläche des Glases eine Spur von der Zeichnung bleibt.

In seiner Abhandlung in „Comptes rendus“ Bd. 52, S. 94[21]) setzt Poitevin hinzu: „Ich habe auch bemerkt, dass die Mischung von Eisenchlorid mit Weinsäure die Eigenschaft hat, Fette nur auf den Theilen festzuhalten, welche die Einwirkung des Lichtes nicht erhalten haben und fand dadurch ein neues photographisches Copirverfahren mit fetter Tinte und chemischen Aetzen.“

Im Jahre 1863 beschrieb Poitevin[22]) das von ihm gefundene Princip genauer und er theilte mit, wie sich dieses Gemenge von Eisensalzen und organischen Substanzen zur Darstellung von Kohlebildern benutzen lasse. Auch hier liegt die Beobachtung zu Grunde, dass Gummi, Albumin, Gelatine etc. durch Eisenchlorid unlöslich gemacht wird, dass aber die unlöslichen Substanzen im Lichte wieder löslich werden.

Er überzieht Papier mit einem Gemenge von Tusche und Gelatine und taucht die getrockneten Blätter in eine Lösung von 10 g Eisenchlorid, 3 g Weinsäure und 100 g Wasser. Nach dem Trocknen ist die Gelatine selbst in kochendem Wasser unlöslich geworden. Man belichtet durch ein Positiv einige Minuten in der Sonne. Dort, wo das Licht gewirkt hat, wird der Ueberzug löslich. Man entwickelt und fixirt in warmem Wasser, behandelt dann mit verdünnter Salzsäure (um die gelbliche Färbung wegzuschaffen), wäscht und trocknet. — Papier, welches mit dem Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure getränkt und belichtet ist, besitzt die Eigenschaft, an allen nicht belichteten Stellen das Caseïn aus seiner Lösung (z. B. Milch) niederzuschlagen. Aehnlich verhielt sich Gelatinelösung. Mischt man der Caseïn- oder Gelatinelösung eine pulverige Farbe bei, so wird diese mit niedergerissen und es fällt ein farbiges Bild an.

---

21) Auch Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3, S. 125.

22) Repert. de Chimie applique. 1863. S. 114. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 162, S. 302. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1863. Bd. 7, S. 88.

Nach J. B. Obernetter eignet sich das citronensaure Eisenoxyd besser zu Einstaubbildern als die Poitevin'sche Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure oder das citronensaure Eisenoxydammoniak. Er beschrieb ein derartiges Einstaubverfahren im Jahre 1864[23]), und empfahl eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g citronensaurem Eisenoxyd, 4 g Ochsengalle, 1—3 Tropfen Salpetersäure; Entfärben mit Spodium, Filtriren, Trocknen bei 50 Grad C. Im Jahre 1874 (Phot. Corresp. 1874. S. 77) änderte er dieses Verfahren. Er löste 10 Theile citronensaures Eisenoxyd, 5 Theile Citronensäure, 2 Theile concentrirte Eisenchloridlösung und 100 Theile Wasser durch Aufkochen in einem Glaskolben, filtrirte und übergoss eine Glasplatte damit (der Ueberschuss der Lösung wird abgegossen). Trocknen bei horizontaler Lage in einem Trockenofen (8—10 Minuten); Belichtung in der Sonne 8—10 Minuten, im Schatten eine Stunde. Einstauben mit Graphit oder Eisenoxyd mittels Pinsels, er übergiesst mit Collodion und verfährt genau so wie bei dem auf S. 253 beschriebenen Einstaubverfahren mit Chromsalzen angegeben ist. Das Einstaubverfahren mit Eisensalzen soll leichter gelingen, als mit Chromsalzen. Man kann auf diese Weise gut und billig Glasstereoscopen herstellen, sowie Negative vervielfältigen[24]).

Tränkt man Eiweiss-Papier mit concentrirter Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak, so wird beim Belichten des trockenen Papieres das Albumin unlöslich und stösst das Wasser ab. Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd löst das Albumin auf. (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 2).

Im Jahre 1878 kam Poitevin nochmals auf seine Versuche zurück und hob hervor, dass Gemische von Eisenchlorid, Weinsäure und Gelatine nach dem Trocknen unlöslich sind und im Lichte, im selben Masse als sich Eisenchlorür bildet, löslich würden. Die vom Lichte getroffenen Stellen stossen Druckerschwärze ab und die nicht belichteten nehmen sie an. Die unlösliche Gelatine wird nicht nur durch Licht, sondern auch durch Behandlung mit schwacher Säure löslich.

Darauf gründete Poitevin ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Umdruckpapier für Photolithographie, Zinkographie etc.

Er taucht gelatinirtes Papier in eine Lösung von 3 Theilen Weinsäure, 10 Theilen Eisenchlorid und 100 Theilen Wasser und hängt es nach einigen Minuten zum Trocknen auf. Hierauf belichtet man es in einem Copirrahmen unter einem Negative und behandelt es dann im Dunkeln mit heissem Wasser, wodurch an den vom Lichte getroffenen

---

23) Bollmann's Monatshefte für Chemie. 1864. S. 52.

24) S. auch Martin's „Handb. d. Emailphotogr. (2. Aufl. Weimar. 1872. S. 237.)

Stellen die Gelatine gänzlich fortgewaschen wird. Man lässt trocknen, schwärzt mit Druckerschwärze ein, wodurch es gleichmässig schwarz wird. Darauf legt man es in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, wodurch die Gelatine löslich wird und dann in heisses Wasser, welches die Gelatine auflöst, wodurch diese nebst der auf ihr haftenden Schwärze von dem Papier entfernt wird, während die Schwärze, welche auf dem schon vorher blossgelegten Papiere haftet, sitzen bleibt und so die Linien der Zeichnung bildet, welche auf Stein etc. umgedruckt werden kann. (Bull. Soc. franç. 1878. Phot. Mitth. 1878. Bd. 15, S. 66.)

Monckhoven beschrieb (1878) ein modificirtes Pigmentverfahren mittels Eisensalzen. Gewöhnliches „Pigment-Papier" (Papier, welches mit einer Schicht von Gelatine und Tusche etc. überzogen ist) wird in eine Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak (1 : 10) getaucht, getrocknet, unter einem Bilde belichtet, unter Wasser auf eine Glasplatte in der beim Pigmentverfahren üblichen Weise (s. im nächsten Hefte) gepresst. Entwickelung mit warmem Wasser gibt kein Bild. Wird jedoch das Papier (anstatt in warmes Wasser) in eine Lösung von Kaliumbichromat getaucht und dann unmittelbar auf die Glasplatte gebracht, so entsteht ein Bild. Statt des Bichromates kann Quecksilberchlorid benutzt werden. Wird eine Tanninlösung benutzt, so zeigt sich eine verkehrte Wirkung und man erhält ein Negativ. Die Halbtöne sollen bei diesem Verfahren schwer erhältlich sein. Auch andere Salze von Metallen, welche mehrere Oxydationsstufen haben, sollen verwendbar sein[25]).

XVI. Ferrooxalat in der Photolithographie.

Oxalsaures Eisenoxyd wurde von Halleur 1853 zur Photolithographie benutzt.

Oxalsaures Eisenoxyd, in neutraler Lösung wiederholt auf einen lithographischen Stein aufgetragen, verändert sich im Dunkeln nicht. Unter einem Bilde noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich ein bräunliches Bild. Durch Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon tritt es kräftiger hervor; man wäscht dann ab und übergiesst den Stein mit stark verdünnter Oxalsäure, um ihn zu ätzen. Alsdann können nach der gewöhnlichen Methode lithographische Drucke gemacht werden. (Dingler, 1853. Bd. 129, S. 281. Halleur's Kunst d. Photogr. 1853. S. 104.)

25) Phot. Corresp. 1878. S. 137.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

UEBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER COPIRMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER URANVERBINDUNGEN.

Die erste Beobachtung der Lichtempfindlichkeit von Uranverbindungen machte Gehlen im Jahre 1804, welcher mittheilte, dass eine ätherische Lösung von Uranchlorid in der Sonne schon nach einigen Secunden verändert wird. Zuerst wird sie trübe und grünlich, hernach scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich in einigen Wochen auf dem Boden und Wänden des Glases ausscheidet. Sie wird entfärbt und scheidet alles Uran als Chlorür aus, welches in Aether unlöslich ist; die Lösung nimmt dabei eine saure Reaction an (Gehlen, 1804. Dessen Journal Bd. 3, S. 566).

Später wurde die Veränderung verschiedener anderer Uransalze in ihren Lösungen im Lichte beobachtet [1]) (vergl. ferner Bd. I, S. 22) und zwar wurde besonders das Urannitrat, gemischt mit organischen Substanzen [2]), sowie das oxalsaure Uranoxyd [3]) und dessen Doppelsalze ver-

1) Bei der Zersetzung der Uranoxydsalze durch das Licht, welche in einer Desoxydation besteht, ist nach Bolton (Silliman J. (2) Bd. 48, S. 206. Fortschr. Phys. 1869. S. 408) die Mitwirkung organischer Substanzen (Alkohol, Aether, Glycerin, Cellulose oder organische Säuren) erforderlich. Versuche, statt des Sonnenlichtes durch Magnesium oder Wärme jene Desoxydation zu erreichen, waren erfolglos. Die Lösung des schwefelsauren Uranoxydes in schwachem Weingeist, setzt schwefelsaures Uranoxydul im Sonnenlichte unter völliger Entfärbung und Entwickelung eines Geruches nach Aldehyd ab (Ebelmen, N. Ann. Chim. Phys. Bd. 5, S. 189. J. pract. Chem. Bd. 27, S. 385.)

2) Lösung von Urannitrat in Alkohol, sowie wässerige Lösungen dieses Salzes gemischt mit Oxalsäure etc. sind lichtempfindlich und bilden in Uranoxydul Salze.

3) Die Lösung dieses Salzes scheidet im Sonnenlicht unlösliches oxalsaures Uranoxydul aus.

wendet, und zur Construction von Photometern vorgeschlagen[4]). Ohne Zweifel eignen sich ähnlich wie bei den Eisensalzen, auch citronensaures, weinsaures Uranoxyd u. dergl. zu photographischen Copirprocessen.

Der Verlauf der photochemischen Zersetzung der Uranverbindungen ist im Allgemeinen analog wie bei den Eisenverbindungen (s. S. 183), d. h. es findet im Lichte eine Reduction der Uranverbindung zu Uranoxydul statt.

Die Beobachtung, dass organische Uranoxydsalze oder Urannitrat auf Papier sich im Lichte zersetzen und zum photographischen Copirprocess sich eignen, machte Burnett 1857 (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 64). Er erkannte auch, dass hierbei das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird und beschrieb die Anwendung dieses Processes im photographischen Process.

Er führt an: Papier, mit salpetersaurem, weinsaurem oder citronensaurem Uranoxyd getränkt, hält sich nach dem Trocknen im Finstern sehr gut. Im Lichte tritt eine Reduction ein. Man kann das nicht oder schwach sichtbare Lichtbild auf verschiedene Weise sichtbar machen (entwickeln).

1. Durch Schwimmen auf starker Ferridcyankaliumlösung, mit welcher nur das Uranoxydul, nicht aber das Oxyd einen Niederschlag gibt. Es entsteht ein chokoladebraunes Bild.
2. Durch Silbernitrat- oder ammoniakalische Silbernitratlösung[5]), wodurch ein schwarzes Bild entsteht, das man mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Durch Fixiren mit Ammoniak wird der Ton mehr grau. Ein Gemisch von Silbernitrat und Eisenvitriol erlaubt die Abkürzung der Belichtung des Uran-Papieres.
3. Durch Goldchlorid.

Burnett gab auch noch an, dass dies Uranverfahren (wahrscheinlich hatte er weinsaures Uran im Auge) viel lichtempfindlicher, als das gewöhnliche Chlorsilber-Copirverfahren ist.

Er untersuchte übrigens auch das Uranchlorid und Fluorid, das oxalsaure, ameisen-, benzoë-, bernstein-, essigsaure und citronensaure Uranoxyd und fand alle, besonders das letztere zur Photographie auf Papier tauglich. (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahresbericht 1857. S. 64.)

---

4) Ein Photometer mit Urannitrat und Oxalsäure gab Niepce im Jahre 1859 an; Monckhoven benutzte gelöstes oxalsaures Uranoxydammoniak (s. Bd. I, S. 163).

5) Zusatz von Alkohol zur Silberlösung soll günstig sein, z B. 5—10 Theile Silbernitrat, 10 Theile Alkohol und 100 Theile Wasser. Schliesslich kann man in einem Goldbade tonen (Bollmann, Handbuch d. Photogr. 1862. S. 118).

Das essigsaure, äpfelsaure, citronensaure und weinsaure Uranoxyd auf Papier bräunt sich im Lichte rasch.

Weniger rasch das bernsteinsaure, milchsaure, aconitsaure und anissaure Salz; das oxalsaure Uranoxydammoniak bräunt sich fast gar nicht im Lichte.

Bestreicht man das mit aconitsaurem Uranoxyd präparirte Papier, so nach dem Belichten mit Chlorgold, so wird das Bild metallisch goldglänzend, nicht blauschwarz wie bei den übrigen Uransalzen.

Das Chloruran ist etwa ebenso empfindlich, wie das Urannitrat; das uransaure Ammoniak wird nur langsam durch das Licht gebräunt (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 1).

Im Jahre 1858, 1859 und den folgenden Jahren veröffentlichte Niepce de Saint-Victor wiederholt die Resultate seiner Versuche über die Lichtempfindlichlichkeit der Uransalze und Verwendbarkeit derselben zu photographischen Copirprocessen.

Salpetersaures Uranoxyd verwandelt sich bei der Gegenwart von organischen Substanzen unter dem Einflusse des Lichtes in Oxydulsalz. Wird Papier mit Urannitrat imprägnirt und dann ungefähr $^1/_4$ Stunde dem directen Sonnenlichte exponirt, so färben sich die vom Lichte getroffenen Stellen unter dem Einflusse einer schwachen Silbernitratlösung intensiv braun, indem das Uranoxydulsalz Silber- und Goldsalze reducirt. Niepce de Saint-Victor gründete 1858 darauf ein photographisches Verfahren (Compt. Rendus Bd. 46, S. 448, 449; Bd. 47, S. 866, 1002. Dingler's Journ. Bd. 148, S. 126; Bd. 151, S. 130, 435. Fortschr. Phys. 1858. S. 282).

Das Urannitrat, welches mit einer löslichen organischen Substanz im Lichte die Eigenschaft Silber- und Goldsalze zu reduciren erhält, behält diese Eigenschaft, wenn man es in einem luftdicht verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die unter dem Einfluss des Lichtes zuerst annehmende Reduction erreicht jedoch ein Maximum, nimmt dann nach und nach ab und verschwindet endlich ganz. (Allmähliche Erschöpfung der Lösung.) Die Lösung färbt sich unter dem Einflusse des Lichtes grau oder violett, je nachdem sie sauer oder neutral ist, wird allmählich trübe und setzt einen Niederschlag ab, der sich beim Schütteln oder längeren Stehen wieder auflöst. (Niepce de St.-Victor. Compt. Rendus. Bd. 49, S. 815. Dingler's Journ. Bd. 156, S. 456. Fortschr. Phys. 1859. S. 259.) Im Jahre 1860 gab er noch genauere Vorschriften.

Poitevin fand nämlich 1860, dass Lichtbilder auf Papier, welches mit Eisenchlorid und Urannitrat oder anderen Substanzen (s. u.) getränkt war, durch Behandlung mit Tannin, Gallus- oder Pyrogallussäure schwarz sichtbar machen können, indem nur das vom Lichte nicht getrof-

fene Eisenoxydsalz schwarzes gerbsaures Eisen (Tinte) bildet, nicht aber das im Lichte entstandene Eisenoxydulsalz (s. S. 238).

Wird Urannitrat-Papier belichtet und auf Silbernitrat-Papier gelegt, so wird letzteres reducirt, weil sich Oxydulsalz gebildet hat. — Nach einigen Tagen verschwindet diese Wirkung (infolge der Oxydation des Oxyduls). Dieses Phänomen hat man (wohl irrthümlich) als Bindung des Lichtes und allmähliche Ausstrahlung der leuchtenden Materie betrachtet[6]).

I. Herstellung von photographischen Copien mittels Uranverbindungen auf Papier.

Die vorhin beschriebenen photochemischen Reactionen der Uransalze wurden zuerst (1857) von Burnett (s. S. 207), und später (1860) besonders von Niepce[7]) zu brauchbaren Copirprocessen ausgearbeitet.

Ein Papier, welches mit einer 20proc. Lösung von salpetersaurem Uranoxyd getränkt ist und hinreichend lange hinter einem Negative exponirt wird, reducirt die Gold-, Silber- und Quecksilbersalze, so dass also das Bild von dem betreffenden Metalle gebildet wird.

Einfaches Waschen genügt, um ein solches Bild zu fixiren.

Man kann übrigens auch Bilder erhalten, wenn man z. B. gleiche Gewichtstheile salpetersaures Uranoxyd und Silbernitrat mischt, dieselben mit dem fünf- oder sechsfachen Gewichte Wasser auflöst, das Papier auf dieser Lösung schwimmen lässt und nach dem Trocknen hinter einem Negative belichtet.

Das salpetersaure Uranoxyd, welches zum Oxydul reducirt wird, macht zugleich das Silber des Silbernitrats frei und bildet so das Bild. Doch genügt hier nicht mehr einfaches Waschen zum Fixiren, weil das Papier häufig organische Stoffe enthält, welche sich mit dem Silbernitrate verbinden können. Man thut also besser, zum unterschwefligsauren Natron zu greifen.

Hier folgen noch einige Methoden zur Herstellung monochromer Bilder, welche in gewissen Fällen von Werth sein können:

Niepce gab folgende Vorschriften: Man tränkt das Papier mit einer Lösung von einem Theile Urannitrat in 5 Theilen Wasser durch 15 Minuten und trocknet über einem Feuer (das Papier ist mehrere Tage haltbar). Belichtung im Schatten: 1 bis 2 Stunden, in der Sonne 8—10 Minuten. Hierauf wird es in Wasser von 50—60 Grad C. durch einige Secunden getaucht: 1) Rothe Bilder erhält man, wenn das Papier hierauf in eine 2proc. Lösung von Ferridcyankalium getaucht und dann gewaschen

6) Phot. Archiv 1863. S. 88.

7) Compt. rend. Bd. 48, S. 740. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3, S. 43. Nach Niepce a. a. O.

wird[8]). Es kann dem rothen Bilde durch Baden in Kobaltnitratlösung eine 2) grüne Farbe ertheilt werden, welche man durch Eintauchen in eine Lösung von 4 Theilen Eisenvitriol, 4 Theilen Schwefelsäure und 100 Theilen Wasser durch einige Secunden fixirt. — 3) Durch Baden des belichteten und gewaschenen Uran-Papieres in einer $^1/_2$proc. Goldchloridlösung erscheint ein violettes Bild.

Bollmann[9]) beschrieb genauer, wie man die Bilder auf Urannitrat-Papier mit Silbernitrat, Goldchlorid etc. sichtbar machen kann. Er bemerkt, dass es vortheilhaft sei, die belichteten Papiere mit verdünntem Alkohol oder wasserhaltigem Aether zu behandeln, bevor man mit Goldlösungen entwickelt. Bollmann gibt an, dass das Uran-Papier empfindlicher wird und andere Farbentöne gibt, wenn man es zuerst mit Urannitrat (1 : 5) und nach dem Trocknen mit concentrirter Quecksilberchloridlösung, oder Chlorgold (1 : 500), oder Silbernitrat (1 : 10), Platinchlorid (1 : 500) oder Wismuthnitrat behandelt und belichtet; es entsteht schon im Copirrahmen ein mehr oder weniger deutliches Bild, welches in derselben Weise wie oben angegeben hervorgerufen wird.

Boivin beschreibt folgende Methode[10]). Auf einem Gemenge von salpetersaurem Uranoxyd (20 g) und Weinsäure (3 g) gelöst in Wasser (100 ccm) wird ein Blatt Papier, welches mit alaunhaltiger Gelatine überzogen ist, schwimmen gelassen und nach dem Trocknen durch einige Minuten unter einem Negative belichtet. Das Papier wird in Wasser kurz gewaschen und dann mit Ferrocyankalium (4 proc.) entwickelt. Fixirt wird durch Waschen mit Wasser und die Weissen durch verdünnte Salpetersäure aufgehellt. Durch Eisenchlorid wird der blutrothe Farbenton des Bildes in ein dunkles Blau verwandelt; durch Eisenchlorid, dem etwas Chlorgold zugefügt ist, wird die Farbe braun oder schwarzblau.

Townsend findet in der Verwendung der Uransalze an Stelle der Eisensalze keinen Vortheil. Er gibt aber dennoch folgende Vorschrift: Das Papier wird durch 6—8 Minuten langes Schwimmen auf einer Urannitratlösung (1 : 60) sensibilisirt, nach dem Trocknen unter einer Zeichnung im Copirrahmen etwa 15 Minuten lang exponirt und entwickelt, indem man es auf folgender Lösung schwimmen lässt: 1 Theil Ferridcyankalium, 250 Theile Wasser, 2 Tropfen Salpetersäure. Nach etwa 5 Minuten erscheint ein braunes Bild, welches man durch Waschen mit schwach angesäuertem Wasser fixirt. Will man ein graues Bild haben, so lässt man den Abdruck auf dem Bade schwimmen: ein Theil Silbernitrat, 20 Theile Wasser, eine Spur Essigsäure. Die Entwickelung geht schnell vor sich und ist in 30 Secunden beendigt (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 205).

Der Zusatz von oxalsaurem Eisenoxyd zu einigen Uranoxydsalzen macht diese nicht lichtempfindlicher (auf Papier?). (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 4.)

II. Copirverfahren mit Urancollodion. — Wothlytypie.

Ein besonderes photographisches Copirverfahren lässt sich mittels eines urannitrathaltigen Collodions bewerkstelligen; unter Mitwirkung von Silber-, Gold- oder Platinsalzen entsteht bei der Belichtung aus dem

---

8) Durch nachträgliches Baden in Eisenchloridlösungen, welche etwas Salzsäure enthalten, werden die Bilder schwärzlich.

9) Bollmann's Phot. Monatshefte. 1862. Bd. 1, S. 37, 164 und 234.

10) Moniteur d. Phot 1879. S. 164.

Oxydsalz das Uranoxydulsalz, welches aus den gleichzeitig vorhandenen Salzen der Edelmetalle die Metalle selbst reducirt.

Burnett machte schon 1857 darauf aufmerksam, dass Urannitrat in Aetheralkohol ziemlich löslich ist und demnach dem Collodion beigemengt werden könnte.

Sutton empfahl in Folge dessen 1858 mit Urancollodion überzogene Glasplatten zur Anfertigung transparenter Bilder.

Wothly in Aachen verbesserte im Jahre 1865 das Copirverfahren mit Urancollodion, dass er im Verein mit Urannitrat dem Collodion ein Silber- oder Goldsalz zusetzte [11]; diese Urancollodionbilder sind viel brillanter als die Copien auf Urannitrat-Papier. Sie haben auch einen schönen Ton und übertreffen in mancher Hinsicht die Albuminbilder [12]. Das Copirverfahren wurde nach seinem Erfinder „Wothlytypie" genannt und mehrfach patentirt. Man versprach von diesem Verfahren grosse Haltbarkeit der Copien und es bildete sich in der Mitte der sechziger Jahre eine Gesellschaft in Paris zur Ausnutzung der „Wothlytypie", ohne dass sich das Verfahren bleibend Eingang in die Praxis verschafft hätte. Im Jahre 1869 stellte Wothly hübsche Copien in der Hamburger Ausstellung aus und nannte die neuen Bilder „Urannickelalbumin-Bilder" [13].

Bei Wothly's Copirprocess mit Urancollodion wird Papier [14] zunächst mit einer bei 30 Grad R. hergestellter Mischung von Stärkekleister (dem etwas Bleizucker zugesetzt ist) und Eiweiss überzogen und dann das Urancollodion aufgetragen [15].

Das Urancollodion besteht aus einer Mischung von Urannitrat und Silbernitrat ($^1/_{24}$ vom Gewichte des Urannitrats), Ricinusöl und

---

11) Das wenig sichtbar Lichtbild auf Urancollodion-Papier kann auch durch getrennte, nachfolgende Behandlung mit Goldlösung sichtbar gemacht werden. Ueberzieht man Papier mit einer Lösung von Urannitrat in Collodion, belichtet dasselbe bis die vom Lichte getroffenen Stellen farblos geworden und behandelt mit einem neutralen Goldbade (die Wirkung wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt), so erhält man hübsche schwarzviolette Bilder. Viel empfindlicher soll das Papier werden, wenn man die etwa vorhandene Säure des Urannitratscollodions durch etwas Soda abstumpft und dann von Niederschlag dekantirt (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 3).

12) De Brebisson stellte in der Ausstellung der Pariser photographischen Gesellschaft solche Bilder mittels Urannitrat und Chlorgold aus, welche gewöhnlichen Chlorsilberbildern sehr ähnlich waren. (Phot. Archiv 1865. S. 2.)

13) Phot. Archiv 1869.

14) Nach der Specification für das französische Patent (De Roth, Fortschr. d. Photogr. 1868. S. 74).

15) Oder das Papier wird bloss mit Arrow-Root-Kleister mittels eines Schwammes überzogen (Phot. Corresp. 1865. S. 300).

Canadabalsam, gelöst in Collodion [16]). Auch Mischungen von Urannitrat mit Chlorplatin oder Chlorpalladium wurden als verwendbar erklärt [17]). Z. B.: 3 Theile Urannitrat, $^1/_8$ Theil Silbernitrat werden in 8 Theilen Alkohol, $^1/_4$ Theil Wasser und etwas Salpetersäure gelöst und zu dem dreifachen Volumen des Collodions gegeben.

Sutton, welcher sich an die ursprüngliche Formel Wothly's ziemlich anschliesst, gab zu 120 g Collodion 2 Tropfen Canadabalsam, 4 Tropfen Ricinusöl, 10 g salpetersaures Uranoxydammoniak und 3,0 g Silbernitrat.

Statt der genannten Oele kann man auch venetianischen Terpentin nehmen.

Zur Herstellung von Bildern wird das empfindliche Collodion auf das Papier aufgegossen, den Ueberschuss lässt man abfliessen und hängt es auf zum Trocknen. Man kann es zwischen Fliess-Papier aufbewahren. Exponirt wird im Copirrahmen bei zerstreutem Licht. Dann taucht man die Bilder in verdünnte Essigsäure ($2^1/_2$ proc.), bis die gelbliche Färbung verschwunden ist (10 Minuten), spült das auf eine Glasplatte gelegte Papier mit Wasser gut ab, wobei man mit einem weichen Schwamme reibt und legt sie in ein Ton- und Fixirbad (500 g Rhodanammonium, 3600 g Wasser und eine Lösung von 6 g Chlorgold in etwas Wasser; nimmt man statt Rhodanammonium Fixirnatron, so erhält man reiche violettbraune Töne). Dann wäscht man mit einem Schwamm unter dem Wasserhahn, besonders auch die Rückseite [18]).

---

16) De Roth a. a. O. — Siehe ferner Phot. Archiv. 1865. S. 21 und 124.

17) 50—150 Theile Urannitrat gelöst in 300 Theilen Alkohol und mit 3 Theilen Chlorplatin gemischt. Diese Flüssigkeit wurde mit 3 Theilen Collodion gemischt. (Phot. Corresp. 1865. S. 300.)

18) Phot. Archiv. 1865. S. 127.

ACHTUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF EISEN-, URAN-SALZE ETC. BEI VERSCHIEDENEN COPIRPROCESSEN.

Die Wirkung des Sonnenspectrums auf citronensaures oder oxalsaures Eisenoxyd äussert sich hauptsächlich am blauen und violetten Theil des Spectrums, wie zuerst Herschel 1842, dann Draper[1]) fanden. (Andere Angaben s. Bd. I, S. 22 und 57.)

Die hohe Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium beobachtete zuerst Herschel im Jahre 1842[2]). Die Lösungen beider Salze mischen sich, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. Das Spectrum wirkt fast augenblicklich und sehr intensiv ein. Ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau bildet sich über den blauen, violetten und ultravioletten Strahlen.

Bei fortgesetzter Lichtwirkung beginnen die blauen und violetten Strahlen das (nicht gewaschene) blaue Lichtbild wieder zu zerstören; mitten im intensivsten Theile des Blau entsteht ein weisses Oval, das sich rasch nach beiden Seiten ausdehnt.

Wird ein Gemisch von Ferridcyankalium mit Eisenchlorid auf Papier gestrichen und dem Spectrum ausgesetzt, so entsteht ein reichlicher intensiver Niederschlag von Preussischblau im blauen und violetten Theil. Aber die Wirkung endigt hier nicht, sie erstreckt sich vielmehr nach unten, nicht nur bis zu den äussersten rothen Strahlen, sondern noch tiefer, bis zum Ende des Wärmespectrums (Herschel[3]).

Papier, welches mit Ferridcyankalium imprägnirt ist, verändert sich im blauen und violetten Lichte des Sonnenspectrums, während die

---

1) Philos. Magaz. Bd. 27, S. 435. Fortschr. d. Physik. 1845. S. 287.
2) Philos. Transact. 1842. Phot. Archiv. 1864. S. 485.
3) Philos. Transact. 1842. Phot. Arch. 1864. S. 465.

weniger brechbaren Strahlen ganz ohne Einfluss sind (Herschel im Jahre 1842).

Abney[4]) gibt eine Zeichnung der Wirkungscurve des Sonnenspectrums auf oxalsaures Eisenoxyd. Curve 1 zeigt die Wirkung bei langer, Curve 2 bei kurzer Lichtwirkung[5]).

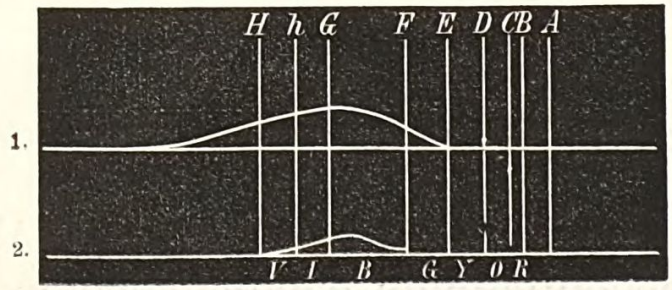


Fig. 94.

Im Vergleiche mit der Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberverbindungen zeigt sich, dass das oxalsaure Eisenoxyd die hauptsächliche Zersetzung im Indigoblau erleidet, während Chlorsilber-Papier

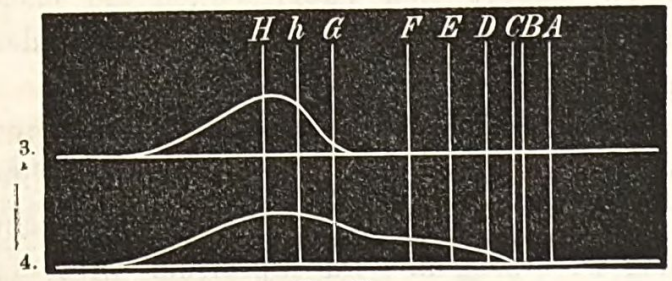


Fig. 95.

besonders durch Violett (an der Grenze des Ultraviolett) verändert wird (Curve 3, Fig. 95), während Silberchlorocitrat-Emulsion viel mehr gegen Grün und Gelb empfindlich ist (Curve 4).

Auf ein Gemenge von Urannitrat und Weinsäure auf Papier wirkt das blaue, indigofarbene und violette Licht rasch zersetzend, die anderen farbigen Lichtstrahlen aber nicht, oder erst nach sehr langer Zeit. (Niepce, Phot. Mitth. 1869. Bd. 4, S. 206; aus Compt. rend.)

4) Philos. Magaz. Bd. 27, S. 435. Fortschr. d. Physik. 1845. S. 287.

5) Abney, Instruction in Photography. 1886. S. 268.

NEUNUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

COPIRPROCESS MIT KUPFERSALZEN.

Man kennt verschiedene lichtempfindliche Kupferverbindungen, welche bereits im 1. Band unseres Werkes S. 17 u. 23 erwähnt wurden. Besonders die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs, sowie des oxalsauren Kupferoxydnatrons verdienen Erwähnung [1]). Die Kupfersalze sind in photographischer Richtung wenig untersucht.

I. Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten.

Wir haben die Bildungsweise derartiger Lichtbilder nicht nur im I. Band unseres Werkes S 17 und 23 beschrieben, sondern auch im II. Band S. 31 und 66 erwähnt, dass sich auf jodirten, chlorirten oder bromirten Kupferplatten Lichtbilder nach Art der Daguerreotypen (durch Entwickelung mit Quecksilberdampf) herstellen lassen.

Es lassen sich jedoch auch photographische Bilder auf Kupferplatten ohne Entwickelung herstellen, die wir etwas genauer beschreiben wollen, da sie vielleicht künftighin Verwerthung finden könnten.

Setzt man eine Kupferplatte den Dämpfen von Salzsäure aus, so nimmt sie eine leichte Färbung an, als ob sie sich mit einem weissen Schleier bedeckt hätte. In diesem Zustande ist sie mit Kupferchlorür bedeckt und wird vom Lichte rasch geschwärzt. (Becquerel, La lumiere. II, 68.)

---

1) Hierüber machte der Verfasser (Eder, Sitzber. d. k. Akademie d. Wissenschaften, Wien 1885. Bd. 92, Juliheft) folgende Mittheilung: „Oxalsaures Kupferoxyd-Natron (Natrium-Kupferoxalat) bildet blaue Krystallnadeln, welche sich im Finstern Jahre lang halten. Im Lichte verändert es sich nach mehreren Tagen (respective Wochen) oberflächlich, indem es braunschwarz wird; es verändert hierbei sein Gewicht nicht. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht bedeutend. Es erscheint auffallend, dass das analoge Kalium- und Ammonium-Doppelsalz lichtbeständig ist, wozu mir kein analoges Beispiel bei anderen Verbindungen bekannt ist. Auch gelöstes Kaliumkupferoxalat ist lichtbeständig. Enthält die Lösung aber Ferridoxalat, so scheidet sich schon nach eintägiger Besonnung Kupferoxydul aus, welchem sich später Ferrooxalat beimengt. Die Lichtempfindlichkeit der sogenannten „Fehling'schen Lösung“ beobachtete schon Fehling selbst im Jahre 1849. (Annal. Chem. Pharm. 1849. Bd. 72, S. 106.) Ich untersuchte die Zersetzung verschieden concentrirter Lösungen im Lichte und im Dunkeln nach $3^1/_2$ Monaten und beschrieb sie a. a. O. genauer.“

War die Platte vor dem Dämpfen mit Salzsäure durch Erhitzen oberflächlich oxydirt (bis zur Gelbfärbung), so wird sie sehr empfindlich. Gegen Brom und Joddämpfe verhält sich Kupfer ähnlich (Becquerel).

Wird eine Kupferplatte in eine saure Lösung von Kupferchlorid getaucht, abgetrocknet und unter einem Negative belichtet, so erhält man ein feines Bild, das sich aber nicht fixiren lässt. Aehnlich verhält sich eine bromirte Kupferplatte, die noch lichtempfindlicher als die chlorirte ist; das Bild lässt sich hier mit Fixirnatron oder Kochsalz fixiren. — Eine jodirte Kupferplatte ist viel unempfindlicher als beide vorigen; das Fixiren gelang nicht. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die belichteten Kupferjodürplatten gegen verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung, die zugleich schwefelsaures Ammoniak enthält. Die nicht belichteten Partien werden darin ziegelroth, während die belichteten die Farbe des Quecksilberjodürs annehmen. (Renault, Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 147. Aus Bull. Soc. franç.)

Gegenwart von Wasser befördert die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs, -jodürs und -bromürs bedeutend. — Kupferfluorür, durch Eintauchen von Kupferplatten in Kupferfluorid dargestellt, ist ebenfalls lichtempfindlich (Renault).

Eine mit Jod geräucherte Kupferplatte färbt sich am Lichte viel langsamer als eine chlorirte oder bromirte Platte. Das Bild konnte bis jetzt ebenso wenig als das auf einer gechlorten Kupferplatte entstandene fixirt werden (Renault).

Wird eine Kupferplatte durch Eintauchen in Kupferbromid, Eisenbromid oder Bromwasser oberflächlich in Kupferbromür verwandelt, so ist sie lichtempfindlich, indem sie dann noch tiefer als eine analog chlorirte Kupferplatte in der Sonne gefärbt wird. Verdünnte Lösungen von Chlornatrium oder unterschwefligsaurem Natron lösen nur das unveränderte Kupferbromid auf. Das Lichtbild lässt sich also fixiren (Renault).

Fluorkupfer. Eine mit Kupferfluorid behandelte Kupferplatte dunkelt am Lichte, aber langsamer als eine chlorirte Kupferplatte (Renault).

Ein mit Salzsäure gescheuertes kupfernes Gefäss läuft selbst nach gutem Abspülen mit Wasser sehr schnell an und ist nicht so blank zu halten, als ein mit Schwefelsäure gescheuertes; dabei spielt das Licht eine Hauptrolle.

Eine mit Salzsäure gescheuerte, mit Wasser abgespülte Kupferplatte gibt im direkten Sonnenlichte schon nach einigen Minuten unter einem Kupferstiche eine Copie, indem sich die belichteten Stellen dunkel färben. Chlorhaltige Salzsäure (unreine käufliche) zeigt diese Erscheinung besser als chemisch reine.

Auch das mit Zinnsalz gefällte weisse Kupferchlorür schwärzt sich am Lichte. Dies kann man in Eprouvetten als auch mit dem auf Papier gestrichenen Niederschlag beobachten. (Grüne, Phot. Mitth. 1864. Bd. 1, S. 32.)

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir, dass man vor einigen Jahren in Frankreich nicht ohne Erfolg versuchte, schwache Copien auf chlorirten Kupferplatten als Vorlage beim Graviren und Stechen in Kupfer zu benutzen.

II. Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier.

Kupferchlorid in Collodion gelöst, auf Papier ausgebreitet und von der Rückseite her angefeuchtet, gibt unter einem Negative positive Abdrücke. (Renault, in Roth's Fortschr. d. Phot. 1868. S. 31.

Nach Balsamo soll eine Lösung von Salzsäure mit Phosphor gesättigt und mit essigsaurem Kupfer versetzt, und dann auf Papier aufgetragen, im Lichte grau werden; setzt man es dann Schwefelwasserstoffdämpfen aus, so sollen nur die im Lichte veränderten Stellen verändert werden. Das Bild wird durch eine Lösung von Wismuthnitrat hervorgerufen und fixirt. (Aus Phot. News. Kreutzer's Zeitschr. 1862. Bd. 6, S. 78.)

Von allen Copirprocessen mit Kupfersalzen gibt bloss der von J. B. Obernetter erfundene brauchbare Resultate; er beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier, wobei allerdings zuerst das Eisensalz im Lichte zersetzt wird und das Kupfersalz erst in zweiter Linie durch das letztere verändert wird.

Bei dem von J. B. Obernetter im Jahre 1864 erfundenen und veröffentlichten Copirprocesse ohne Silber wird ein Gemenge von Kupferchlorid, Eisenchlorid und sehr verdünnter Salzsäure auf Papier aufgetragen und dem Lichte ausgesetzt und bildet Eisenchlorür. Dieses hat die Eigenschaft beim Baden mit Rhodankalium das Kupferchlorid in Kupferrhodanür zu verwandeln, welches an den vom Lichte getroffenen Stellen als weisser Niederschlag entsteht. Durch Ferridcyankalium wird das weisse Kupferrhodanür in rothes Ferrocyankupfer verwandelt.

Obernetter liess Papier auf einer Lösung von 1000 Theilen Wasser, 13 Theilen Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1,53—1,6), 100 Theilen krystallisirtes Kupferchlorid und 12 Theilen concentrirter Salzsäure während 2 Minuten schwimmen, hängte zum Trocknen auf und belichtete unter einem Negative. Um das nach dem Copiren fast unsichtbare Bild[2]) zu fixiren und sichtbar zu machen, legt er das Papier mit der Bildseite auf eine Mischung von 1000 Theilen Wasser, 8—12 Theilen Rhodankalium, einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 10—20 Theilen der obigen Kupferlösung; nach 3—4 Minuten Schwimmdauer taucht man unter (5—30 Minuten). Man wäscht in Wasser (eine Stunde). Das Bild ist nun in Form von weissem Kupferrhodanür am Papier und kann gefärbt werden:

1. Entweder mit Ferridcyankaliumlösung (6—12 proc.), worin rothe Bilder von Ferridcyankupfer entstehen; man wäscht mit Wasser gut und bringt in eine Lösung von 200—300 Theilen Wasser, 100 Theilen Eisenvitriol, 40 Theilen Eisenchlorid, 80 Theilen Wasser, worin die Farbe allmählich violett bis schwarz wird (es entsteht hierbei in Folge der Reaction der Eisensalze Berlinerblau); bei sehr langer Einwirkung wird die Farbe grünlichschwarz, kann aber durch darauffolgendes Behandeln mit Bleiessig (basisch essigsaures Blei) in ein sehr schönes Purpurviolett übergeführt werden. Um den Bildern das Aussehen von Eiweissbildern zu geben, liess sie Obernetter nach dem Trocknen auf Eiweiss schwimmen.
2. Oder man bringt die Bilder in eine ammoniakalische Kaliumhypermanganatlösung, worin ein braunes Bild entsteht (Ausscheidung von Manganoxyd an den Bildstellen).
3. Oder man behandelt mit Silbernitratlösung, wobei sich an den belichteten Stellen dunkles metallisches Silber niederschlägt.

Diese Methode — obschon sie brauchbare, mitunter sehr schöne Copien liefert — fand niemals Eingang in die Praxis.

---

2) Die nach Obernetter's Methode mit Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier erzeugten Lichtbilder verschwinden nach 24 Stunden so vollkommen, dass ohne Schaden ein anderes Bild darauf copirt werden kann; es muss also kurz nach der Belichtung mit Rhodankalium fixirt werden. Es soll sich dabei nach Obernetter das anfangs secundär entstandene Kupferchlorür mit dem Eisenchlorid in Kupferchlorid und Eisenchlorür wieder rückverwandeln. Nach des Verfassers Ansicht aber geschieht dies nicht, sondern es oxydirt sich ganz einfach das Kupferchlorür zu Oxydchlorid, welches mit Rhodankalium keine unlösliche Verbindung gibt, sondern löslich bleibt, somit in der Faser nicht fixirt werden kann.

DREISSIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT QUECKSILBERSALZEN.

Der Lichtempfindlichkeit verschiedener Quecksilberverbindungen wurde bereits im 1. Band Seite 23 unseres „Handbuches“ Erwähnung gethan und einige photochemische Reactionen beschrieben, welche unter Umständen zur Ausarbeitung von Copirmethoden führen können.

Ueber die Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte publicirte der Verfasser in neuerer Zeit einige Beobachtungen, denen wir Nachstehendes entnehmen (aus: Eder, Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. 92, II. Abth. 1885, Juliheft):

„Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes Pulver, welches an Lichtempfindlichkeit neben dem Chlorsilber einen Rang behauptet. Man kann auf Gummi- oder Gelatine-Papier, welches mit Quecksilberjodür imprägnirt ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten.“

„Ich stellte durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium und Waschen mit Alkohol bei gelbem Lichte Quecksilberjodür her und brachte es in Glasröhrchen, wovon ich eines mit feuchter Luft füllte, ein anderes durch längeres Darüberleiten bei 100 Grad C. mit trockener Kohlensäure, ein drittes mit trockenem Stickstoff füllte und hierauf die Röhrchen zuschmolz. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne dass die Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.“

„Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte ich auch bei einem wochenlang insolirten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100 Grad C. und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus.

Die Zersetzungsgleichung für belichtetes Quecksilberjodür lautet:

$$3\,Hg_2J_2 = 2\,Hg + Hg_4J_6,$$

d. h. es spaltet sich in fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt, und Quecksilberjodürjodid; hierbei wirkt insbesondere das blaue und violette Licht, wie schon Chastaing gezeigt hatte.“

Lake's Copirverfahren mit Quecksilbersalzen.

Henry Harris Lake hat in England ein Verfahren patentiren lassen, bei welchem ein Gemisch von einem Theile Quecksilberchlorid und 2 Theilen Kalium-

bichromat gelöst in der zehnfachen Menge Wasser in Anwendung kommt. Das mit Stärke vorpräparirte Papier wird damit überzogen, getrocknet und unter einem Bilde belichtet. Man wäscht hierauf und entwickelt mit einem Gemisch von einem Theile Pyrogallol, 8 Theilen Gallussäure, 10 Theilen Eisenvitriol, 80 Theilen Fixirnatron gelöst in der zehnfachen Menge Wasser. Schliesslich wäscht man und kann mit einer Chlorkalklösung bleichen. (Phot. Archiv 1887. S. 215. — Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 484.)

Die Lichtempfindlichkeit der Quecksilbersalze ist noch wenig studirt und, abgesehen von einigen Versuchen, niemals practisch verwerthet worden.

EINUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS CYANOTYPIE. (WEISSE LINIEN AUF BLAUEM GRUNDE.)

Die Cyanotypie, auch „photographischer Blaudruck“ oder „Ferro-prussiat-Process“ genannt, liefert nach Zeichnungen negative blaue Copien, d. i. Copien mit weissen Linien auf blauem Grunde. (Ueber die Geschichte dieses Processes s. S. 192.)

Die grosse Einfachheit dieses Lichtpausprocesses verursacht seine grosse Verbreitung beim Copiren von Plänen, Zeichnungen etc.; das empfindliche Papier lässt sich überdies leicht im Vorrath herstellen und es hält sich gut.

I. Darstellung des Cyanotyp-Papiers mit citronensaurem Eisenoxydammoniak.

Als lichtempfindliche Lösung wird in der Regel folgendes Gemisch benutzt:

8 Theile rothes Blutlaugensalz,
10 „ citronensaures Eisenoxydammoniak

gelöst in 70—100 Theilen Wasser.

Es ist empfehlenswerth, jeden Bestandtheil für sich in Wasser zu lösen, filtriren und dann erst zu mischen. Diese Mischung muss im Dunkeln aufbewahrt werden und hält sich wochenlang.

Der ganze Erfolg liegt darin, dass man reine Präparate benutzt. Das rothe Blutlaugensalz ist oft oberflächlich zersetzt und gibt dann eine grünlichblaue (statt gelbbraune) Lösung; man spült in diesem Falle die Krystalle gut mit Wasser ab, oder erwärmt die wässerige Lösung mit einigen Tropfen Bromwasser, um das vielleicht vorhandene Ferrocyankalium in Ferridcyankalium umzusetzen. Auch das im Handel befindliche citronensaure Eisenoxydammoniak enthält häufig Eisenoxydulsalz und gibt dann eine stark grünblau gefärbte Lösung, welche die Reinheit der Lichtpausen schädigt.

Man kann auch Mischungen von citronensaurem Ammoniak und Eisenchlorid benutzen, wobei sich citronensaures Eisenoxyd bildet [1]).

Nach A. Fisch ist eine Mischung von weinsaurem Eisenoxyd und Ferridcyankalium lichtempfindlicher, als das citronensaure Salz [2]) (vergl. S. 185); auch das oxalsaure Eisenoxyd [3]) und seine Doppelsalze [4]) können verwendet werden (vergl. auch S. 181).

Man trägt die lichtempfindliche Mischung mittels eines breiten Pinsels (Borstenpinsel) auf gut geleimtes Zeichenpapier [5]) und gleicht die Schicht dann mittels eines in Holz gefassten Vertheilpinsels aus. Das Papier wird dann zum Trocknen mittels Klammern aufgehängt. Selbst-

---

1) Z. B.: 10 Theile Citronensäure werden in 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und mit 10 ccm einer Lösung von Eisenchlorid von der Dichte 1,20 (entsprechend einem Gehalte von 20 Proc. Fe_2Cl_6) vermischt. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von 10 Theilen rothem Blutlaugensalz in 40—50 Theilen Wasser und vermischt die filtrirten Lösungen. Diese Operationen müssen bei schwachem Tageslichte oder bei Gasbeleuchtung geschehen.

Reagirt das Eisenchlorid stark sauer oder kam sonst auf irgend eine Weise eine stärkere Säure (z. B. Oxalsäure) in das Gemenge, so wird das häufig damit überzogene Papier beim Trocknen freiwillig blau und liefert nicht immer blanke Copien. Die lichtempfindliche Flüssigkeit muss daher (am besten unmittelbar nach der Präparation, bevor die Säure auf das Blutlaugensalz noch mehr einwirken konnte) mit ein paar Tropfen Ammoniak — aber nicht mehr als zum Abstumpfen der freien Säure nothwendig ist — versetzt werden.

2) Fisch mischt: A) 95 g Weinsäure, 375 ccm Wasser, 80 ccm flüssiges Eisenchlorid von 45 Grad B. und 175 ccm Ammoniakflüssigkeit (jedenfalls nur bis zur Neutralisirung der Weinsäure. Anm. d. Verf.), B) 80 g Ferridcyankalium und 370 ccm Wasser. Beide Lösungen werden gemischt. (Fisch, La Photocopie. 1886. S. 28.)

3) Schnauss verwendete ein Gemisch von 78 Theilen krystallisirtem Eisenchlorid, 71 Theilen krystallisirtem Ammoniumoxalat, 73 Theilen Ferridcyankalium in Wasser gelöst. (Phot. Archiv 1863. S. 299.)

4) Carey Lea belichtet das mit oxalsaurem Eisenoxydammoniak getränkte Papier und entwickelt es durch Eintauchen in ein Gemisch von 4 Theilen gesättigter Oxalsäurelösung, einem Theile Ferridcyankalium, 25—30 Theilen Wasser. Das Bild soll klarer kommen, als wenn man (wie bis dahin gebräuchlich) mit Ferridcyankalium allein entwickelt. (Seely's Phot. Archiv 1864. S. 41. Aus Seely's American Journ.)

Später nahm er die Lösung schwächer, nämlich 2 Theile Oxalsäure, 2 Theile Ferridcyankalium, 60 Theile Wasser. (Phot. Archiv. 1864. S. 237.) Auch H. Schwarz gab Vorschriften mit Eisenoxalat 1863 und 1875. (Dingler, Bd. 218, S. 61. Chem. Centralbl. 1875. S. 829.)

W. Lagrange mischt 10 Theile oxalsaures Eisenoxydammoniak, einen Theil Oxalsäure in 100 Theilen Wasser mit einer Lösung von 10 Theilen Ferridcyankalium in 100 Theilen Wasser und lässt Papier darauf schwimmen. Das Copiren dauert ungefähr so lange, wie bei gesilbertem Albumin-Papier. (Phot. Wochenbl. 1887. S. 418.)

5) Dasselbe wird mittels Heftnägeln auf ein ebenes Zeichenbrett gespannt.

verständlich kann das Präpariren der Cyanotyp-Papiere auch durch Schwimmen (2 Minuten) auf der lichtempfindlichen Lösung[6]) erfolgen.

Das frische Papier hat eine grünlichgelbe Farbe; es hält sich ziemlich lange, wenn es vor Licht und Feuchtigkeit gut geschützt wird.

Seit einer Reihe von Jahren ist sowohl das fertige Cyanotyp-Papier als auch die zu dessen Präparation dienende lichtempfindliche Flüssigkeit ein Handelsproduct geworden. Die von dem Verfasser untersuchten deutschen und französischen Handelssorten waren mittels citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium hergestellt.

Zum Copiren mittels des Lichtpausprocesses können Zeichnungen mit undurchsichtiger schwarzer Tusche, oder

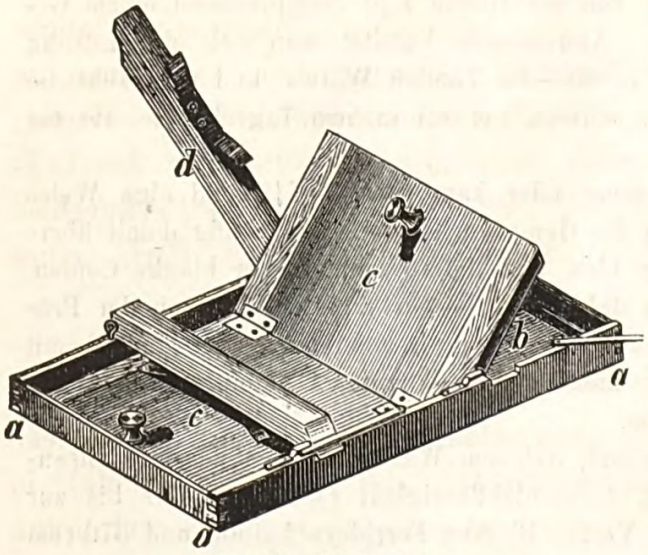


Fig. 96. Copirrahmen.

Fig. 97.

Tusche mit etwas Gummiguttae vermischt benutzt werden; am besten eignet sich transparentes Papier (Paus-Papier). Selbstverständlich decken blaue Striche in einer Zeichnung sehr wenig, rothe dagegen wirken wie schwarze. Legt man die Zeichnung unmittelbar auf die empfindliche Schicht, so entsteht eine Pause, bei welcher das Rechts und Links des Originales vertauscht ist. Wünscht man eine richtige Pause, so muss die Zeichnung mit der Rückseite des Papieres auf die empfindliche Schicht gelegt werden; ist das Papier des Originales dünn, so entstehen genügend scharfe Striche in der Pause.

---

6) Die Eisensalzmischung kann in diesem Falle verdünnter genommen werden, als beim Auftragen der Lösung mit dem Pinsel; es kann die Wassermenge in der oben (S. 220) angegebenen Vorschrift bis auf 160 Theile vermehrt werden.

Das Original aus Cyanotyp-Papier wird in einem Copirrahmen zusammengepresst (s. Fig. 96), dem Lichte ausgesetzt und von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Lichtwirkung controlirt (s. Fig. 97).

Sobald die Copie mit schmutziggelben Linien auf dunklem Grunde sichtbar ist, unterbricht man die Lichtwirkung; es empfiehlt sich, die Copien recht kräftig zu copiren, weil sie beim Waschen viel heller werden.

Hierauf legt man die Lichtpausen in eine Schale mit Wasser, taucht unter und wäscht so lange, bis sich das Waschwasser nicht mehr färbt; die Linien erscheinen schliesslich rein weiss, auf dunkelblauem Grunde von Berlinerblau. Diese Blaudrucke sind sehr haltbar.

Der blaue Grund wird etwas intensiver und dunkler blau, wenn man die Cyanotypien nach dem Waschen kurze Zeit in verdünnte Salzsäure (1 : 20) oder Salpetersäure oder schwaches Chlorwasser taucht und dann mit reinem Wasser wäscht. Abschwächen kann man zu dunkle Blaudrucke, wenn man sie in schwach ammoniakhaltiges Wasser taucht. Falsche blaue Stellen kann man mittels schwacher Aetzkali- oder Sodalösung wegätzen, wobei (durch Zersetzung von Berlinerblau und Ausscheidung von Eisenoxydhydrat) die dunkelblaue Farbe einer blassgelben Platz macht. (Vergl. auch S. 233.)

II. Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder.

Nach A. Fisch[7]) kann dies geschehen, wenn man die Blaudrucke zuerst durch eine Lösung von 4 Theilen Aetzkali (oder Soda) in 100 Theilen Wasser taucht, wobei die Farbe des Bildes blass gelbbraun wird (Ausscheidung von Eisenoxydhydrat); dann taucht man es in eine Lösung von 4 Theilen Gallussäure (oder Tannin) in 100 Theilen Wasser, worin das Bild schwarz wird; schliesslich bringt man sie in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, spült mit reinem Wasser ab und trocknet. (Die Resultate dieses Verfahrens sind nicht sehr gut.)

Man kann die Lichtpause brillanter machen, wenn man sie schliesslich in eine Lösung von einen Theile Gummi arabicum, 3 Theilen Alaun und 100 Theilen Wasser taucht und trocknet; sie bekommen dann einen schwachen Glanz[8]).

Nach W. Lagrange[9]) kann man eine Cyanotypie dadurch schwarz färben, dass man sie mit der Bildseite auf einer schwachen (1—2 proc.) Silbernitratlösung schwimmen lässt; es verschwindet das Bild fast gänz-

---

7) Fisch, La Photocopie. 1886. S. 33. (Paris, Michelet). Diese Vorschrift wurde später sehr oft ohne Angabe der ursprünglichen Quelle nachgedruckt.

8) Fisch, La Photocopie. Paris 1886. (Michelet.) S. 35.

9) Photogr. Wochenbl. 1887. S. 419.

lich, indem das Berlinerblau in eine blassgelbe Verbindung von Ferridcyansilber und basisch salpetersaures Eisenoxyd übergeführt wird. Man wäscht dann gut mit Wasser, und reducirt nun die Silberverbindung mit dem bekannten Eisenoxalat-Entwickler (wie man ihn zum Entwickeln von Bromsilbergelatine-Emulsion benutzt) zu Metall, wodurch ein hübsches schwarzes Bild entsteht. Dies wird erleichtert, wenn man das Bild zuvor am Tageslichte mit Ammoniak räuchert.

III. Präparation grosser Bogen oder von Rollenpapier.

Zum Präpariren von grossen Bogen oder von Rollenpapieren verwendet man besser eine Maschine; wir lassen hier die Beschreibung einer solchen von Bertsch erfundenen und patentirten Vorrichtung[10]) folgen:

Sie besteht in ihren Haupttheilen aus einem System von Walzen *A B C D E* und *H*. Das zu präparirende Papier ist auf die Walze *A* aufgerollt und gelangt von

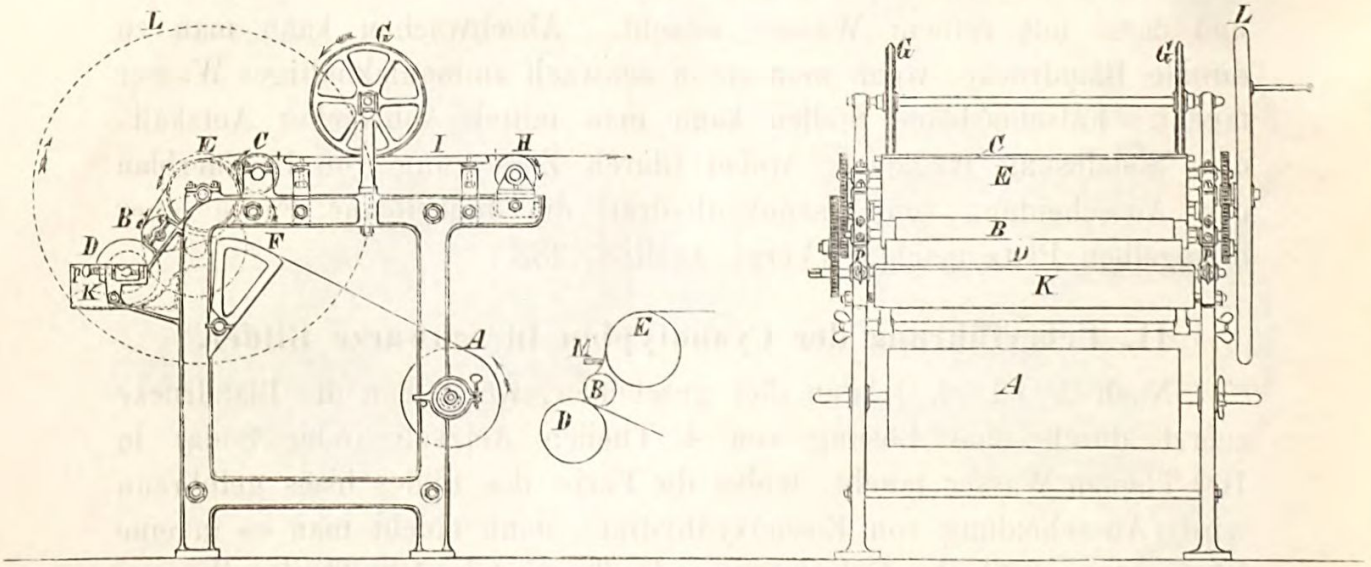


Fig. 98. Maschine zum Präpariren von Lichtpaus-Papier.

dieser über den Führungsbogen *F* zwischen die Walzen *B* und *D*. Letztere ist mit Filz umhüllt und dreht sich in einem mit Guttapercha ausgefütterten Behälter *K*, welcher die lichtempfindliche Flüssigkeit enthält.

Die Schrauben *p* reguliren den Abstand der beiden zuletzt genannten Walzen. Von *B* gelangt das Papier über *E* und *H* auf den Tisch *J*. Ueber die Platte desselben bewegt sich um die Wellen *C* und *H* ein endloses Tuch *t t*, durch welches das Papier weiter transportirt wird.

Die Bewegung des Tuches geschieht durch die Rolle *C*, welche von *E* aus getrieben wird. Die Räder *G*, von denen jedes, mit einem Gummikranz versehen ist, drücken auf das auf dem Tuch *t* liegende benetzte Papier, und wird solches auf diese Weise vorgeschoben.

Die Walzen, welche durch Zahnräder mit einander verbunden sind, werden durch das auf derselben Welle wie die Rolle *E* befindliche, mit einer Kurbel versehene

---

10) Deutsches Reichspatent Nr. 18535.

Schwungrad L in Bewegung gesetzt, und trägt die mit Filzumhüllung versehene Walze D die lichtempfindliche Flüssigkeit auf das Papier auf. Von dem Tisch J passirt das Papier weiter über Rollen und wird schliesslich auf Latten getrocknet.

Das Uebersetzungsverhältniss der Zahnräder ist so gewählt, dass D sehr rasch, bedeutend schneller und entgegengesetzt wie B rotirt.

Vor Inbetriebsetzung der Maschine wird D vermittelst der Schrauben p etwas vorgezogen und durch eine Kurbel schnell gedreht, um ein gleichmässiges Befeuchten der Filzhülle zu erzielen. Nachdem dieses geschehen, nähert man D wieder der Walze B und setzt L in Bewegung, und zwar mit 30—40 Touren pro Minute.

Nach dem Gebrauch wird die übrig gebliebene Flüssigkeit aus K entfernt, und dieser sowohl, wie die Walze D, mit Wasser abgewaschen.

Fig. 98 zeigt die Seiten- und Vorderansicht der Maschine und eine Modification in der Weise, dass zwischen B und E ein Glaslineal M angebracht ist, welches, gegen das Papier drückend, das Zuviel der mitgenommenen Flüssigkeit zurückhält. Fig. 99 zeigt den Grundriss der Maschine.

Auf eine andere Maschine zum Auftragen von Flüssigkeiten auf Papier nahm Colas in Neuilly (Frankreich) ein deutsches Patent, Nr. 12607, vom 29. Juli 1880 ab[11]), und A. Bertsch nahm auf eine Verbesserung dieses Apparates gleichfalls ein Patent vom 3. August 1881 ab[12]).

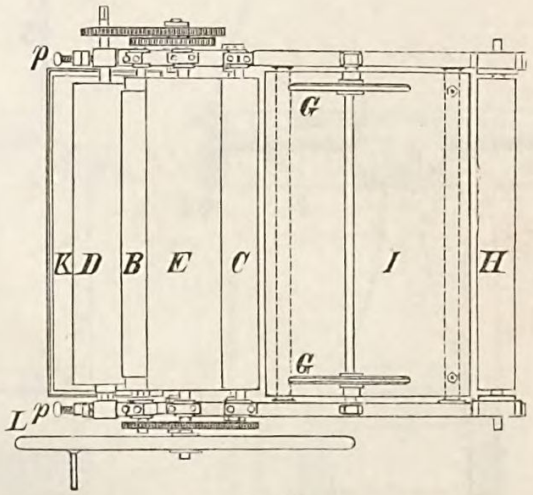


Fig. 99.

Für das Copiren grosser Blätter hat Street einen Copirrahmen construirt[13]), welcher folgende Vortheile gewährt:

1. Der ausgeübte Druck ist absolut gleichmässig und keine Gefahr vorhanden, das Glas zu brechen.
2. Der Druck kann augenblicklich angewendet werden.
3. Der Apparat enthält keine Theile, welche erst abgenommen werden müssen, um die Arbeit zu vollenden.

Fig. 100 zeigt einen Querschnitt des Rahmens und des Wagens.

Fig. 101 ist ein Längsschnitt des Wagens und des Gestells, wobei letzteres hochgekantet ist, mit dem Glas nach unten.

AA, BB sind zwei Rahmen von gleicher Grösse; auf dem einen dieser Rahmen ist das Luftkissen befestigt, während der andere das Glas trägt.

In Fig. 100 ist das Glas durch die schwarze Linie C angegeben, in Fig. 101 durch die punktirte Linie C.

Das Glas wird durch in den Rahmen BB eingelassene Blechstücke oder auf andere geeignete Weise befestigt. Das Druckkissen D besteht aus zwei Kautschukblättern von gleicher Grösse mit dem Gestell A und wird auf geeignete Weise

11) Phot. Archiv 1881. S. 58.
12) Phot. Archiv 1882. S. 168.
13) Deutsches Reichspatent Nr. 20182.

befestigt. Die Naht zwischen den einzelnen Blättern kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Statt das Druckkissen D aus zwei Kautschukblättern herzustellen, kann das untere Blatt aus biegsamem Material hergestellt und auf einer festen Rückwand aus Zink, Weissblech, Eisen, Holz oder anderem Material befestigt werden.

Die beiden Rahmen AA, BB sind bei E durch Scharnier mit einander verbunden, Fig. 100.

Man kann beliebige Scharniersorten anwenden; vorzuziehen ist es jedoch, die Entfernung zwischen den Scharnieren nicht zu gross zu wählen. Auf der entgegengesetzten Seite des Gestells ist ein Hebelsystem angebracht, welches so angeordnet ist, dass es nur nothwendig ist, das Luftkissen einmal zu füllen, weil der Druck durch Anwendung der Hebel F stets wieder erlangt werden kann. Die Haken oder Klammern GG sind so angeordnet, dass sie gedreht werden können, um das Gestell A freizugeben; nun senkt sich die Auflagefläche bis unterhalb des Glases, so dass Pausen und Papier bequem in den Rahmen eingeführt oder entfernt werden können.

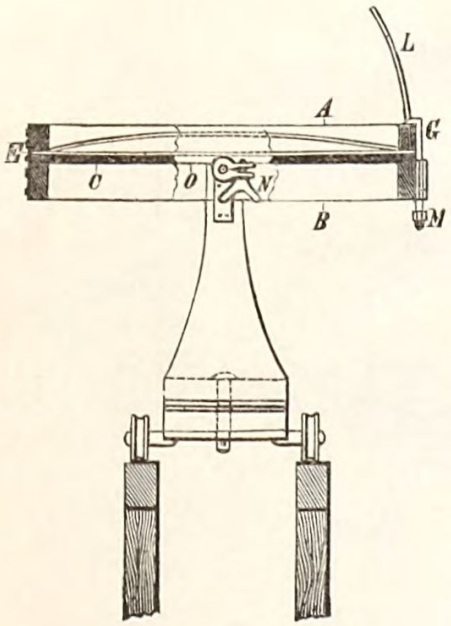


Fig. 100.

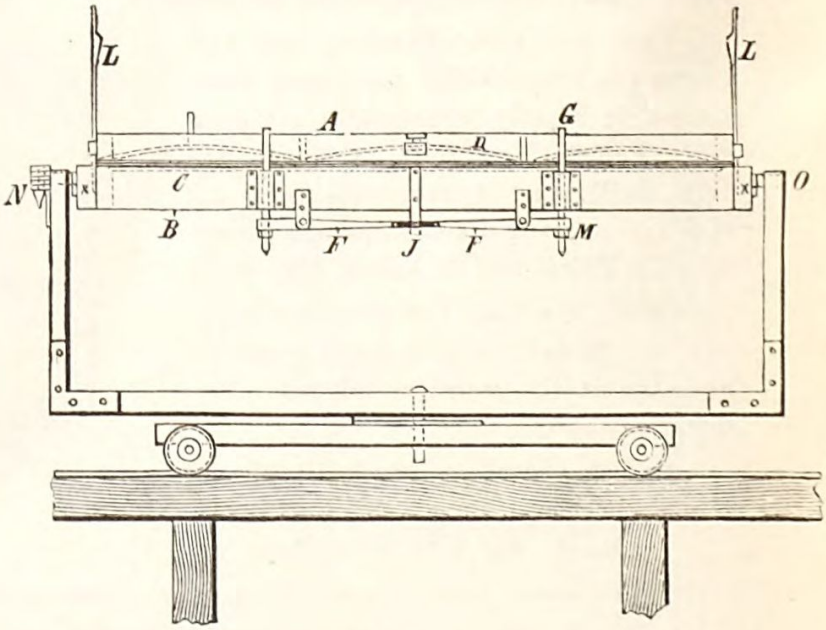


Fig. 101.

Ist das Kissen gefüllt, so ist es ersichtlich, dass die beiden Rahmen A und B nicht vorn zusammen kommen; sie werden jedoch durch die Haken oder Klammern und die Hebel aneinander gedrückt, so dass ein ganz bedeutender Druck ausgeübt wird.

Fig. 100 und 101 zeigen die Gestelle in geschlossener Stellung, und werden die Hebel FF durch die Schnepper J in ihrer Stellung gehalten, indem die Hebel unter eine Schulter oder einen Ansatz des federnden Schneppers greifen; werden die Hebel befreit, so hebt sich das Kissen so weit, wie die Klammern GG dies gestatten. Um das Kissen vollständig zu befreien, ist es nur nothwendig, dass dem Haken G eine Vierteldrehung gegeben wird. Das Kissengestell kann sich nun heben, so dass die Pause leicht eingesetzt oder herausgenommen werden kann. Die Rahmen werden durch die Quadranten LL, welche mit Schneppern versehen sind, gehalten. Die Adjustirung der Hebel wird durch die Muttern MM bewirkt. Die Rahmen sind am Schwingen verhindert und durch die Klemmschraube N, die mit dem Zapfen OO in Verbindung steht, unter dem gewünschten Winkel am Träger gehalten. Das Kissen kann durch einen Blasebalg, eine Luftpumpe, ein kleines Gebläse, mittels Gummi-

balles mit Luftzuführung, oder auch gefüllt werden, indem man mit dem Mund durch ein passendes Rohr Luft einbläst. Wasser oder andere Flüssigkeit kann auch zum Füllen des Druckkissens gebraucht werden; besser ist es jedoch, Luft anzuwenden und ein Sicherheitsventil so anzubringen, dass ein starker Druck nicht angewendet werden kann.

An jedem Ende des Rahmens, welcher die Glasplatte enthält, kann ein Kasten x, Fig 101, angebracht werden, um Zeichnungen, welche länger als das Gestell sind und in Abtheilungen copirt werden, aufzunehmen. Jeder Kasten ist mit Deckel versehen. Bei kleineren Copirrahmen kann die Hebel- und Quadrantencombination weggelassen und die beiden Rahmen durch die Hand zusammengedrückt und mittels Schnepper befestigt werden.

ZWEIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES PELLET'SCHEN GUMMI-EISEN-VERFAHRENS.

(BLAUE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die Grundlagen dieses Lichtpausprocesses wurden bereits von Herschel (1842) angegeben (s. S. 195), und er erwähnt, dass Lichtbilder auf mit citronensaurem Eisenoxyd getränktem Papier sich mit gelbem Blutlaugensalz so entwickeln lassen, dass blaue Linien auf weissem Grunde entstehen (während rothes Blutlaugensalz den entgegengesetzten Effect macht, s. S. 193); das Verfahren war unvollkommen, weil niemals ein rein weisser Grund erhalten wurde.

Im Jahre 1863 beschrieben Baudesson und Houzeau einen ganz ähnlichen Copirprocess[1]), bei welchem Papier mittels oxalsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Eisenoxyd empfindlich gemacht und die Lichtbilder mit Ferrocyankalium und einem schwach sauren Bade entwickelt wurden, wobei Pausen in blauen Strichen auf weissem Grunde entstanden; allein es waren die Fehler des ursprünglichen Herschelschen Verfahrens nicht behoben.

Pellet vervollkommnete im Jahre 1877 diesen positiven Blaudruckprocess in bemerkenswerther Weise, indem er (nach der englischen Patentbeschreibung[2]) vom 6. December 1877, Nr. 4632) einer „Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure oder einem citronensauren Salz“ noch Gummi oder eine schleimige Substanz beimischte und dadurch das sogenannte „Gummi-Eisen-Verfahren“ angab. Er erwähnte ferner, dass eine Lösung von Ferrocyankalium als Entwickler für die Lichtpause diene und schliesslich mit verdünnten

1) Nach A. Fisch, La Photocopie. 1886. S. 12.

2) Abridgement of Specific. of Patent. IIIa, 1877—1883. S. 17.

Säuren gewaschen werde; zur Beseitigung falscher blauer Linien wurde Kleesalz empfohlen und in der Patent-Specification fünf typische Lösungen angegeben.

Pellet stellte in der photographischen Abtheilung der im Jahre 1879 im Palais de l'Industrie in Paris abgehaltenen Ausstellung schöne Lichtpausen mit dunkelblauen Linien auf rein weissem Grunde aus[3]).

Collache suchte mit dem 29. Januar 1880 um ein französisches Patent, worin als lichtempfindliche Mischung Gummi, Citronensäure und Eisenchlorid benutzt wurden[4]), und Ad. Joltrain[5]) mit dem 24. März 1880 gleichfalls um ein französisches Privilegium und kurz darauf um ein englisches Patent[6]) auf ein Gummi-Eisenverfahren mittels Gummi, Eisenchlorid, Ferrisulfat und Weinsäure nach (s. S. 196), welches Patent aber durch Pellet angegriffen wurde, indem es dem Wesen nach mit seinem bereits früher ausgeführten Verfahren identisch sei und wurde in erster Instanz vom „Tribunal civil de la Seine" in der That annullirt[7]).

Genau beschrieben wurde das Gummi-Eisenverfahren zuerst von Pizzighelli[8]) im Jahre 1881, welche Beschreibung das Pellet'sche Original-Verfahren sehr nahe zu treffen scheint; später folgten mehrfach andere Publicationen über diesen Gegenstand[9]).

Das Wesen des Gummi-Eisenverfahrens besteht darin, dass Papier mit einem Gemisch von Gummi arabicum und einem lichtempfindlichen Eisenoxydsalze überzogen wird; in der Schicht entsteht durch Lichtwirkung ein Eisenoxydulsalz und zugleich wird die Gummischicht am Lichte unlöslich, wie zuerst Collache[10]) und dann (1881) Pizzighelli (a. a. O.) angaben; behandelt man dann die Schicht mit gelbem Blutlaugensalz, so färben sich bloss die nicht belichteten (also eisenoxydhaltigen) Stellen unter Bildung von Berlinerblau, während die belichteten (eisenoxydulhaltigen) Stellen nur oberflächlich einen weissen Niederschlag annehmen, und diese Stellen in Folge ihrer Unlöslichkeit vor dem Eindringen der Blutlaugensalzlösung geschützt werden. Schliesslich wird die Gummischicht mit verdünnten Säuren entfernt und es bleibt bloss das Bild von Berlinerblau am Papier haften.

---

3) Phot. Archiv. 1880. S. 40.

4) Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100. Phot. Corresp. 1881. S. 71.

5) Journ. de l'Industrie Phot. 1881. S. 57.

6) Abridgements of Specificat. Patents. IIIa. 1877—1883. S. 58.

7) Vergl. Poitevin, Traité des impressions photographiques. 1883. S. 159.

8) Phot. Corresp. 1881.

9) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 1883. Liesegang, Die modernen Lichtpausverfahren. 1884. Fisch, La Photocopie. 1886.

10) Phot. Archiv. 1880. S. 129. Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100.

Das „Gummi-Eisenpapier“ ist sehr lichtempfindlich; wenn es auch weniger einfach zu behandeln ist als das gewöhnliche Cyanotypverfahren (s. S. 220), so ist es doch weder schwierig noch langwierig und man kann bei einiger Uebung zahlreiche Lichtpausen in einem Tage herstellen; es hat vor dem gewöhnlichen (negativen) Cyanotypverfahren den Vortheil, dass es positive Lichtpausen, mit blauen Linien auf weissem Grunde, liefert

Die Lichtpausen nach dem Gummi-Eisenprocess besitzen eine bedeutende Haltbarkeit. Bei einer von dem Verfasser und Dr. Hornig durchgeführten Probe wurde ein solcher Blaudruck durch zwei Jahre zwischen einem Fenster dem Lichte und der wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit ausgesetzt, ohne dass die blauen Linien verblasst wären [11]).

I. Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung.

Nach G. Pizzighelli ist folgender Vorgang zu empfehlen. Es werden die folgenden drei Lösungen in Vorrath bereitet:

1) 20 Theile Gummi arabicum auf 100 Theile Wasser.
2) 50 „ Citronensaures Eisenoxydammoniak auf 100 Theile Wasser.
3) 50 „ Eisenchlorid auf 100 Theile Wasser.

Diese Lösungen halten sich, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, durch mehrere Wochen unverändert, mit Ausnahme der Gummilösung, welche nach einigen Tagen leicht sauer wird.

Zum Gebrauche werden gemischt: Lösung von Gummi arabicum 20 ccm, Lösung von citronensaurem Eisenammoniak 8 ccm und Eisenchloridlösung 5 ccm und zwar in der Reihenfolge, in welcher sie angeführt erscheinen [12]). Die Mischung ist anfangs dünnflüssig, wird aber

---

11) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1887. S. 323.

12) Kommt die Eisenchloridlösung zuerst mit der Gummilösung in Berührung, so entsteht ein klumpiges, schwer zu vertheilendes Coagulum. Aehnliches tritt auch häufig ein, wenn Gummi zu dem Gemische der beiden Eisenlösungen zugesetzt wird. — Die in der Vorschrift angegebenen Mischungsverhältnisse der Eisensalze lassen sich nicht leicht abändern, ohne die Sicherheit des Erfolges zu gefährden. Im Allgemeinen lässt sich bemerken, dass mehr Eisenchlorid im Verhältnisse zum citronensauren Eisenoxydammoniak die Empfindlichkeit etwas herabsetzt, jedoch Bilder von dunklerer Farbe gibt; citronensaures Eisenoxydammoniak allein mit oder ohne Gummizusatz gibt nicht gute Resultate, wie bereits früher erwähnt wurde.

Die im Recepte angegebenen Verhältnisse sind vielfach erprobt; weniger oder gar kein Gummizusatz verursacht alle Uebelstände des alten Herschel'schen Processes; mehr Gummi macht hingegen die Lösung so dickflüssig, dass man sie unmöglich gleichmässig auftragen kann.

Bei richtigem Gummigehalt entsteht eine vortheilhafte, hornartige Beschaffenheit der empfindlichen Schicht, welche aber das Gummi-Eisenpapier zu anderen Methoden, speciell zur Chrysotypie und Argentotypie untauglich macht.

bald zähe und nach einigen Stunden trübe, wobei sie ihre Zähigkeit verliert und die Consistenz einer weichen Butter annimmt. In diesem Zustande ist sie am geeignetsten zur Präparation des Papieres und hält sich, verschlossen im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Tage, ohne von ihrer Brauchbarkeit etwas einzubüssen.

II. Wahl des Papieres.

In der nachfolgenden Beschreibung der Behandlung des Gummi-Eisenprocesses folgen wir den Angaben von G. Pizzighelli:

Zu diesem Verfahren ist ein gut geleimtes, festes Zeichenpapier unbedingt nothwendig; schlecht geleimtes ist zu verwerfen, da es so leicht das Eindringen der empfindlichen Lösung in die Papiermasse gestattet, was bei der Entwickelung zu allerlei Flecken Veranlassung gibt. Ich wähle mit Vorliebe die im Handel vorkommende und mit „Imperial Zeichenstoff, animalisch geleimt" bezeichnete Papiergattung, welche sowohl in Bogen als auch in Rollen verkauft wird.

Sensibilisiren des Papieres. Das Papier wird auf ein Reissbrett gelegt und muss an zwei Seiten mit Heftnägeln oder Leisten und Holzklammern (es kann auch von einem Gehilfen gehalten werden) unverrückbar befestigt werden. Ich muss dies besonders betonen, da bei dem nun folgenden Aufstreichen der Lösung die hohe Klebrigkeit der letzteren dem Vertheilen derselben mit dem Pinsel (oder mit der Sammtbürste) einen ziemlichen Widerstand entgegenstellt, welcher bei nur loser Befestigung ein Losreissen der Ränder und daher Falten und Brüche im Papiere veranlassen würde. Jeder Bruch im Papiere aber lässt die empfindliche Lösung in die Papiermasse dringen und manifestirt sich bei der Entwickelung als blauer Streifen. Die empfindliche Mischung wird nun in eine flache Schale gegossen und mittels eines breiten flachen Borstenpinsels möglichst gleichmässig und rasch und in nicht zu dicker Lage aufgestrichen; sobald man bemerkt, dass der Pinsel etwas an das Papier zu kleben beginnt, wird die Oberfläche mittels eines Vertreibpinsels egalisirt [13]).

Diese Operation kann bei gedämpftem Lichte vorgenommen werden; das bestrichene Papier wird in einem erwärmten dunkeln Raume rasch

---

Uebergiesst man nämlich ein bloss mit citronensaurem Eisenoxydammoniak bereitetes Papier mit Gold-, respective Silberlösung, so entsteht bekanntlich ein blauviolettes, respective schwarzgraues Bild (Herschel's Process); auf einem Gummi-Eisenpapier jedoch bringen jene Lösungen so gut wie gar keine Wirkung hervor.

13) Andere Operateure benützen zum Aufstreichen ein mit Sammt überzogenes Brettchen (Sammtbürste genannt); hierbei entfällt die Behandlung mit dem Vertreibpinsel.

getrocknet[14]) und für den Gebrauch flach gepresst, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Copiren des Bildes. Das Copiren im gewöhnlichen Copirrahmen nach einem Positiv auf Glas oder auf Pauspapier ist bei dem Erscheinen eines deutlich sichtbaren gelben Bildes auf dunklerem Grunde als beendet zu betrachten und dauert an der Sonne kaum 5—10 Minuten, im Schatten je nach den Lichtverhältnissen 15 Minuten und darüber.

Entwickelung und Fixirung des Bildes. Das copirte Bild wird auf ein Reissbrett gelegt und die sichtbare Zeichnung mittels eines Haarpinsels (aus Fischotterhaaren) mit der folgenden Entwickelungslösung, nämlich 20 Theile gelbes Blutlaugensalz auf 100 Theile Wasser, rasch und ohne stark aufzudrücken, Strich an Strich bestrichen. Das Bild erscheint momentan in dunkelblauer Farbe; sobald alle Details erschienen sind, wird, ohne lange zu zaudern[15]), dasselbe unter einem Wasserstrahle von der Entwickelungslösung gereinigt, wobei (sowie auch bei der Entwickelung) zu vermeiden ist, dass die Rückseite benetzt werde, weil geringe Spuren von gelbem Blutlaugensalze, von der Rückseite in das Papier eingedrungen, schon genügen, um blaue, auch von der Vorderseite sichtbare Flecken zu erzeugen[16]). Aus diesem Grunde ziehe ich diese Art der Entwickelung jener vor, welche ein Schwimmenlassen der Copien auf einem Entwickelungsbade vorschreiben, weil bei dieser Manipulation mit grossen Bögen des zumeist steifen Papieres es kaum zu vermeiden ist, dass etwas Lösung auf die Rückseite kommt; auch ist nach meiner Methode der Verbrauch an Entwickelungslösung bedeutend geringer und eine Entwickelungstasse entbehrlich. Nach dem Waschen, welches nicht sehr lange zu dauern braucht[17]), wird das Papier in eine Tasse mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) gelegt; darin wird das Bild, welches beim Waschen etwas verblasst war, wieder dunkler. Die Oberfläche der belichteten Stellen der Gummi-Eisensalzschicht läuft gewöhnlich auch etwas blau an, was aber nichts zu bedeuten hat, da das Papier durch die Gummischicht geschützt ist, welche

14) Das Trocknen muss rasch geschehen, um der Lösung nicht Zeit zu lassen, in die Papiermasse dringen zu können.

15) Bei längerer Entwickelung findet auch eine seitliche Wirkung des Entwicklers statt; die Linien verbreitern sich, werden unscharf und die naheliegenden verschwimmen sogar in einander.

16) Ursprünglich wurde das Papier sogar unter die Entwickelungslösung getaucht; erst später erkannte Pellet den Nutzen des Schwimmenlassens, um das Benetzen auf der Rückseite zu vermeiden. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 47 u. 288.)

17) Es kann ein Theil der Salzsäure auch durch Schwefelsäure ersetzt werden. Dieser Weg wurde früher von Pellet empfohlen, um die Entwickelung der Salzsäuredämpfe zu vermindern. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 284.)

in der Säure sich förmlich von der Unterlage abschuppt, ein blaues Bild auf dem rein weissen Papiere zurücklassend. Das Bild wird nun in mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen und dann zum Trocknen aufgehängt [18]).

Blaue Punkte oder Flecken können mit dem auf S. 223 angebenen Mitteln beseitigt werden; Fisch bediente sich einer Lösung von 100 Theilen Oxalsäure, 125 Theilen Aetzkali und 1000 Theilen Wasser zu dem erwähnten Zwecke.

Wir führen hier noch andere Methoden zur Herstellung lichtempfindlicher Gummi-Eisenlösungen an.

A. Fisch theilte in seiner Broschüre (La Photocopie. Paris 1886. S. 12) mit, dass er seit 1875 folgenden Vorgang befolge Er löst: A) 170 g Gummi arabicum, 600 ccm Wasser; B) 40 g Weinsäure, 100 ccm Wasser; C) 20 g schwefelsaures Eisenoxyd in 100 ccm Wasser (diese Lösung kann wegbleiben). Man mischt diese drei Lösungen in der angegebenen Reihenfolge, fügt dann 110—120 ccm Eisenchloridlösung von 45 Grad Baumé hinzu, lässt im Finstern 24 Stunden stehen und verdünnt vor dem Gebrauche mit Wasser (S. 13 a. a. O.).

Liesegang theilte in seinem „Modernen Lichtpausverfahren" (1884. S. 55) eine ähnliche Vorschrift Joltrin's mit: 100 ccm Wasser, 25 g Gummi, 10 ccm Eisenchloridlösung von 45 Grad B., 5 g schwefelsaures Eisenoxyd, 4 g Weinsäure. — Nach Pellet soll die Empfindlichkeit dieser Lösungen durch Zusatz des Saftes von Runkelrübenblättern erhöht werden. (Liesegang, Moderne Lichtpausverfahren, 1884.)

Fritz Haugk in Schneeberg theilte dem Verfasser am 15. Mai 1881 brieflich mit, dass er in Pizzighelli's Vorschrift den Gummigehalt um $^1/_3$ vermehre. Er selbst empfahl an Stelle der Pizzighelli'schen die folgende lichtempfindliche Lösung: 30 bis 35 ccm Gummilösung (1 : 5), 10 ccm oxalsaure Eisenoxydammoniaklösung (6 : 10) und 2—3 ccm Eisenchloridlösung (1 : 2), worauf man das Papier schwimmen lässt.

---

18) Von manchen wird empfohlen, dem letzten Waschwasser etwas Alaun einzuverleiben, um die durch die vorangegangenen Operationen etwas angegriffene Leimung wieder zu befestigen.

DREIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES TINTENCOPIRPROCESSES AUF LICHTEMPFINDLICHEN EISENSALZEN. (SCHWARZE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die sogenannten Tintencopirverfahren beruhen auf der Lichtempfindlichkeit gewisser Eisenoxydsalze, welche im Lichte in Eisenoxydul übergehen; durch darauffolgende Einwirkung von Gallussäure oder Tannin entsteht mit Eisenoxydsalzen ein schwarzer Niederschlag (gallussaures oder gerbsaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung von gewöhnlicher Tinte), während die Eisenoxydulsalze sich mit Gallussäure nicht oder nur langsam färben. Indem also die vom Lichte nicht getroffenen Stellen geschwärzt werden, die vom Lichte zersetzten aber mehr oder weniger unverändert (farblos) bleiben, so entstehen Lichtpausen in schwarzen Linien auf weissem Grunde.

Die Schwierigkeit dieses sogenannten „Gallus-Eisen- oder Tintencopirprocesses“ besteht darin, dass es schwer ist, Bilder von genügender Kraft und Reinheit des Grundes zu erhalten, weil die Einwirkung des Gerbstoffes auf Eisenoxydulsalze nicht gänzlich hintanzuhalten ist.

Die ersten Anfänge dieses Verfahrens dürften auf Poitevin zurückzuführen sein, welcher am 20. Mai 1859 in der „Société française de Photographie“ über eine Copirmethode berichtete[1]), die in Folgendem bestand: Es wurde eine Lösung von Eisenchlorid und Urannitrat (1 : 10) auf Papier aufgetragen; letzteres wird im Lichte rasch reducirt und dann das Eisenchlorid zu Chlorür verwandelt, welches durch Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure (1 : 50) nicht mehr geschwärzt wird, während die nicht belichteten Stellen sich schwärzen,

1) Bull. Soc. franç. de Phot. 1859. S. 157. Auch in Poitevin's „Traité des impressions“. Paris 1883. S. 149.

wodurch sich directe positive Copien erhalten lassen. Er ersetzte später das dem Eisenchlorid beigemengte Uransalz durch Glycerin, oxalsaures Ammoniak und Weinsäure[2]), wovon er besonders das Gemisch mit Weinsäure empfahl (10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3 g Weinsäure). (S. Seite 203.)

Poitevin setzte diesem Gemisch von Eisenchlorid und Weinsäure etwas Rhodankalium zu, wodurch eine blutrothe Färbung entstand, welche das Copiren auf Papier wesentlich erleichtert. In dem Maasse, als sich das Eisenchlorid reducirt, verschwindet das Roth, und wenn die Reduction vollständig durchgeführt, erscheint die Zeichnung roth auf weissem Grunde. Das Bild wird in Wasser, welches etwas Kreide enthält, gewaschen, worin ein Theil des Eisenchlorürs entfernt wird und das Chlorid in Eisenoxyd verwandelt werden soll, worauf man mit Gallussäure oder Tannin badet, worin das Bild tintenschwarz wird. Enthält die Eisenchlorid- und Weinsäure-Mischung Gummi arabicum, so ändert sich die hygroscopische Eigenschaft. (S. Seite 202 und 229.)

Erst in neuerer Zeit wurde dieses Copirverfahren weiter studirt und mehrfach verbessert, indem man hauptsächlich die Schwierigkeit zu beseitigen trachtete, dass der weisse Grund stets mehr oder weniger unrein wird, d. h. eine graue oder blassviolette Färbung erhält.

Im Jahre 1880 theilte Riegel im „Le Technologiste“ eine Methode mit, um schwarze positive Lichtpausen mittels einer lichtempfindlichen Schicht von Eisenoxydsalzen und Gelatine und eines Entwicklers aus Gallussäure herzustellen[3]).

Im Jahre 1883 brachte Colas in Frankreich in grossen Rollen ein „Galluseisen-Papier“ in den Handel, welches gleichfalls mit einem Eisenoxydsalz in Gegenwart einer organischen Substanz präparirt war,

---

2) Auch essigsaures Ammoniak und Alloxanthin befördert die Zersetzung von Eisenchlorid im Lichte nach Poitevin (Compt. rend. Bd. 52, S. 94. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 125).

3) Riegel mischte:

Schwefelsaures Eisenoxyd	10 g
Eisenchlorid	20 centigr.
Gelatine	10 g
Weinsäure	10 g
Wassser bis zu 350 ccm der Flüssigkeit,	

und trug es auf Papier auf. Um das darauf copirte Bild zu entwickeln, legt er es in eine 2 proc. Gallussäure (nebst etwas Alkohol), wobei dasselbe schwarz auf weiss erscheint. Man wäscht dann mit Wasser und trocknet. — S. auch Puzzled (Brit. Journ. Phot. 1880. S. 574) und England (ibid. S. 575).

beim Belichten Oxydulsalz bildete und mit Gallussäurelösung entwickelt und nur an den nicht belichteten Stellen tintenschwarz wurde[4]).

Nach den später veröffentlichten Beschreibungen[5]) verwendete Colas hierzu 300 ccm Wasser, 10 g weisse Gelatine, 20 g Eisenchlorid in Syrupform, 10 g Weinsteinsäure und 10 g schwefelsaures Eisenoxyd[6]). Das Papier wird in derselben Weise behandelt wie das Cyanotyp-Papier, das Auftragen der Flüssigkeit geschieht mittels eines weichen Schwammes.

Das Colas-Papier hat seine völlige Lichtreife erlangt, wenn der Zersetzungsprocess beendet ist, d. h. wenn das Papier eine völlig weisse Farbe angenommen hat. Die Zeichnung ist dann in gelben Strichen auf dem Papier sichtbar. Ist diese Lichtreife erzielt, so nimmt man die Copie aus dem Apparate und bringt sie in ein sogenanntes Fixirbad (eine „eigens präparirte" Gallussäure?). Dasselbe besteht aus einer Auflösung von 7,5 g Fixirsalz auf 1 Liter Wasser. Dieses Salz ist ziemlich schwer löslich, weshalb man es am besten in warmem Wasser löst. Als Fixirbehälter benutzt man ein hölzernes Gefäss mit Guttaperchaeinlage. In diesem Bade wäscht man die Lichtpause ungefähr 5 Minuten gehörig ab, wodurch das Bild sofort in ziemlich tiefschwarzen Strichen sichtbar wird. Hierauf bringt man die Pause in ein Bad von reinem Wasser, um sie nochmals von beiden Seiten gehörig abzuwaschen, und hängt sie alsdann zum Trocknen auf.

Das Selbstbehandeln des Colas-Papieres empfiehlt sich nur da, wo die zu copirenden Zeichnungen ein nicht zu grosses Format haben, da bei grösseren Formaten ein gleichmässiges Bestreichen des Papieres sehr schwer auszuführen ist.

Um etwa eingeschlichene Fehler auf den Lichtpausen zu corrigiren, oder Aenderungen vorzunehmen, bedient man sich, damit solche in weisser Farbe ausgeführt sind, zweier Mittel. Erstens verwendet man hierzu das gewöhnliche Wasserglas; dasselbe hat jedoch den Nachtheil, dass die hierdurch entstandenen Linien oder Zahlen eine gelbliche Färbung annehmen, und dass dieselben bei etwaigem Feuchtwerden verlaufen. Als zweites Mittel, welches allen gewünschten Anforderungen entspricht, bedient man sich einer Auflösung von 10 g Pottasche, 10 g Sauerkleesalz, in 50 g destillirtem Wasser. Bei jedesmaligem Gebrauche ist diese Flüssigkeit gut umzuschütteln. Zum Corrigiren entstandener Fehler auf Colas-Papier verwendet man auch ein Gemisch von 1 Tropfen Schwefelsäure und 50 Tropfen Wasser.

---

4) Moniteur de la Phot. 1883. S. 39. Phot. Wochenbl. 1883. S. 177.

5) Gewerbeblatt aus Württemberg. 1886. Bd. 33, S. 365.

6) Diese Mischung kam somit der Riegel'schen sehr nahe.

Es kommen seit 1886 in Deutschland Lichtpauspapiere in den Handel, welche schwarze Zeichnungen auf weissem Grunde geben und deren schwarze Linien aus gerbsaurem Eisen bestehen. So lieferte die Handlung Senzig & Mellis in Berlin die Präparate und Papiere von Kolk, welcher seine derartige Lichtpausmethode „Kolkotypverfahren" nannte; ferner auch E. Jourdan in Mainz.

Auch Shawcross und Thompson in Liverpool nahmen neuerdings ein Patent auf ein Lichtpausverfahren (D. R.-P. Nr. 33452 vom 19. März 1885), mittels Eisensalzen Copien mit schwarzen Linien auf weissem Grunde bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse zu erhalten:

Gelatine	1500 g
Schwefelsaures Eisenoxyd . . .	600 „
Chlornatrium	940 „
Weinsäure	188 „
Eisenchlorid	1500 „
Wasser	1 Liter.

Das damit überzogene und getrocknete Papier wird mit gepulverter Gallus- oder Gerbsäure bestrichen. Nach erfolgter Belichtung soll sich das Bild mit Wasser und einem Schwamme glänzend schwarz entwickeln lassen. Zu Correcturen dient eine Lösung von Schwefelsäure oder Oxalsäure[7]).

Eine andere Vorschrift gibt Fisch in seiner Broschüre: „La Photocopie" (1886. S. 36), nämlich:

1. 50 Theile arabisches Gummi, 500 Theile Wasser; 2. 50 Theile Weinsäure, 200 Theile Wasser; 3. 30 Theile schwefelsaures Eisenoxyd, 200 Theile Wasser; 4. 100 Theile Eisenchloridlösung von 45 Grad B. Man mischt die Lösung Nr. 3 mit Nr. 2, giesst dies dann in Nr. 1 und fügt Nr. 4 hinzu.

Hiermit überstreicht man gut geleimtes Papier dünn, trocknet schnell in der Wärme, ohne 55 Grad C. zu überschreiten. Es hält sich 14 Tage. Man copirt unter Pauspapier in der Sonne 10—12 Minuten. Die belichteten Stellen sollen ihre gelbe Farbe verlieren. Sobald der Grund völlig weiss ist, schreitet man zur Entwickelung des Bildes.

Man überzeugt sich von dem Fortschritte des Copirens bei einer kleinen Probecopie, ob Rhodankalium ein tiefrothes Bild auf weissem Grunde hervorbringt; in diesem Falle ist die Veränderung des Eisenoxydsalzes im Lichte erfolgt. Man nimmt dann die Lichtpause aus dem Copirrahmen und lässt sie mit der Bildseite (ohne die Rückseite zu befeuchten) während einer Minute auf einer Lösung von 2—3 g Gallus-

7) Phot. Archiv. 1886. S. 15.

oder Gerbsäure, 0,1 g Oxalsäure und 1 Liter Wasser schwimmen; dann wäscht man mit viel Wasser.

Bei allen diesen Processen erhält man von einer Zeichnung eine positive Lichtpause mit schwarzen Linien auf weissem Grunde; es ist aber sehr schwierig den Grund rein weiss zu erhalten. Es verbreitet sich meistens eine schmutzig violette Färbung über den Grund, welche daher rührt, dass auch die Eisenoxydulverbindungen mit der Gerbsäure bei Luftzutritt sich rasch violett schwarz färben, und somit die Schwärzung sich nicht nur auf jene Stellen beschränkt, welche Eisenoxyd enthalten.

VIERUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

TINTENBILDER MITTELS LICHTEMPFINDLICHER CHROMSALZE.

Der Tintencopirprocess kann (ausser mittels lichtempfindlicher Eisensalze) auch noch in anderer Art ausgeführt werden, nämlich mittels lichtempfindlicher Chromsalze, wobei diese nur als Hilfsmittel dienen, um einen Niederschlag von gallussaurem Eisen (Tinte) an den Bildstellen festzuhalten.

Belichtet man ein mit Kaliumbichromat getränktes Papier unter einer Zeichnung, so bildet sich ein blassbraunes Lichtbild auf gelbem Grunde, indem im Lichte sogenanntes Chromsuperoxyd (oder chromsaures Chromoxyd, welches von dunkelbrauner Farbe ist) entsteht. Wäscht man das Papier mit Wasser, so wird das unzersetzte Kaliumbichromat entfernt und es bleibt ein bräunliches (oder grünlichbraunes) schwaches Bild zurück. (Ueber die Geschichte dieses Copirprocesses auf Kaliumchromat-Papier und verschiedene Mittel um die Copien deutlicher zu machen s. S. 241.)

Dieses Chromoxyd dient dann als Beize für eine grosse Zahl von Stoffen, z. B. Tinte, Gerbstoff etc., sowie von Farbstoffen, wie Alizarin, Purpurin, Fernambuk- und Brasilienholz, Campeche- und Gelbholz, von denen das Campecheholz sich ganz besonders geeignet zeigt[1]). Man erwärmt die Campecheholzlösung und lässt das Papier so lange darin, bis es einen tief bläulichschwarzen Ton angenommen hat. Der Grund

1) E. Kopp, Chem. Centralbl. 1865. S. 383. — Tränkt man Albuminpapier mit Ammoniumbichromat (Schwimmen mit der Rückseite auf der Chromatlösung), belichtet unter einem Positive und taucht es in eine schwache weingeistige Fuchsinlösung, so verwandelt sich der anfangs negative Abdruck langsam in ein Positiv mit tiefrothen Schatten und grünlichgelben Lichtern. (Liesegang, Phot. Archiv. 1865. S. 177.)

läuft dabei an, lässt sich aber durch eine verdünnte Chlorkalklösung wieder bleichen. Das gewöhnliche Papier eignet sich nicht gut zur Herstellung solcher Bilder, besser Pergamentpapier oder feine Gewebe aus Wolle, Baumwolle oder Seide.

Wird ein solches Chrombild zuerst in eine Gerbstofflösung, dann in eine Eisensalzlösung getaucht, so schlägt sich gerbsaures Eisen (Tinte) an den Bildstellen nieder.

Dieselbe Reaction geht vor sich, wenn man das Papier mit Mischungen von Bichromat mit Gummi etc. überzieht[2]). Diese Art der Präparation ist die älteste und von den meisten Experimentatoren angewendete.

Es liegt in der Natur der Sache, dass derartige Copien nach Zeichnungen negativ sind, d. h. Lichtpausen nach Zeichnungen mit weissen Linien auf dunklem Grunde geben.

Die Erfindung der Tintenbilder ist in ihren ersten Anfängen auf Testud de Beauregard zurückzuführen. Er legte am 15. Juni 1855 der Société française de Photographie[3]) verschiedene photographische Papierbilder vor, welche verschieden gefärbt waren; einige waren blau, andere gelb, wieder andere schwarz. Die ersteren waren mit Ferrocyankalium hergestellt, die zweiten mittels Kaliumbichromat. Testud de Beauregard erwähnte nun, dass man die gelblichen Bilder auf Chromat-Papier, ohne Anwendung von Silbersalzen, in Schwarz überführen könne, wenn man folgendermassen vorgeht: „Nachdem man die Copie, welche auf einem mit Kaliumbichromat getränkten Papier erhalten wurde, aus dem Copirrahmen genommen hat, taucht man sie auf einige Augenblicke in reines Wasser; dann taucht man sie in eine Eisenvitriollösung. Man wäscht dann das Papier, welches fast jede Spur einer Zeichnung verliert. Wenn man es aber in ein Bad von Gallussäure taucht, so entwickelt sich eine blauschwarze Copie.“ Zugleich fügte er hinzu, dass man einen der chinesischen Tusche ähnlichen Farbenton erhalten könne, wenn man das gewaschene Bild in einen Absud vom Campecheholz taucht.

Kurz darauf (im Jahre 1856) veröffentlichten Rousseau und Masson eine genaue Beschreibung eines Tintencopirprocesses, welcher dem

2) Dadurch, dass in Folge einer Beimischung von Gummi, Eiweiss etc. an den belichteten Stellen auch diese organischen Substanzen im Bilde zurückbleiben, nahmen diese Gerbsäure und Farbstoffe noch besser an als das reine Chromoxyd. William Clarke scheint der erste gewesen zu sein, welcher auf diese Rolle der mit organischen Substanzen (z. B. Albumin) vermischten Chromate hinwies, indem diese als „Mordants“ für Eisensalze und Tannin wirken, und Clarke erhielt unter dem 31. Januar 1863 ein englisches Patent auf ein derartiges Copirverfahren (Abridgements of Specifications relating to photography. 1860—1866. II, S. 69.)

3) Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1855. S. 150.

Wesen nach dem vorigen sehr ähnlich ist, aber einige Aenderungen enthielt, wodurch die Ausführung erleichtert wird. Rousseau und Masson überzogen Papier mit Gummi arabicum, chromsaurem Ammoniak und etwas Milchzucker, um darauf Copien zu erhalten, welche durch Waschen mit Wasser fixirt wurden. Es bleibt ein braunes Bild zurück, welches sie

1. durch Baden in Gallus- und Pyrogallussäurelösung, Waschen und successives Baden in Kupfernitrat, dann citronensaurer Eisenoxydlösung, dann Eisenvitriol (eventuell nochmals Gallus- und Pyrogallussäure) schwarz färbten.
2. Um eine lichtbläuliche Färbung zu erhalten, gossen sie (statt Gallus- und Pyrogallussäure) Eisenvitriol, dann Ferrocyankalium auf.
3. Für Kastanienbraun in Kupfervitriol, dann Ferrocyankaliumlösung.

(Bull. Soc. franç. 1856. S. 343. Horn, Bd. 6, S. 68; Bd. 7, S. 50. Jahrber. 1856. S. 39.)

Ein ganz ähnliches Verfahren gab Sella 1857 als ein „neues Verfahren“ an, kehrte aber die Reihenfolge der Bäder um, und behandelte zuerst mit Eisenvitriol und erst dann mit Gallussäure etc. Er gestand aber später das Erfindungsrecht dieses Verfahrens den Herren Rousseau und Masson zu. (Lumière, 1857. S. 89. Phot. Notes. 1857. S. 242. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 62.)

Perry beschrieb gleichfalls im Jahre 1857 die Herstellung von Tintenbildern durch Exponiren von Kalium- oder Ammoniumbichromat-Papier, Waschen, Behandeln mit Eisenvitriol (oder sonst einem Eisensalz), Waschen und Baden in Gallus-, Pyrogallus- oder Tanninlösung. Er wendete das Verfahren nicht nur auf Papier, sondern auf Leinwand, Kattun, Holz, metallische Oberflächen an. (Phot. Not. 1857. S. 364. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 53.)

Lemling[4]) überzieht Albumin-Papier mit einer Lösung von 1 Theil Gummi arabicum in 3 Theilen gesättigter Kaliumbichromatlösung mittels eines Bäuschchens, giesst dann etwas Flüssigkeit über das auf eine Glasplatte gelegte Papier, lässt den Ueberschuss abtropfen und trocknet. Es soll binnen 24 Stunden verbraucht werden. Man belichtet unter einem Bilde, zieht das Papier dann durch Wasser und legt es auf eine Lösung von Pyrogallol in Wasser (1 : 30 bis 80), bringt dasselbe in reines Wasser und schliesslich in Eisenvitriollösung (1 : 5 bis 20); dann wird es in reinem Wasser gewaschen. Das Bild wird bedeutend kräftiger, wenn man es neuerdings auf einen Augenblick in Pyrogallol, dann aber sofort in reines Wasser taucht.

Dr. Schnauss theilt in seinem „Photogr. Lexicon“ (1882. S. 469) die Methode von Graw zur Herstellung von Tintenbildern mit. Er mischt Eiweiss mit $^1/_4$ einer gesättigten Kochsalzlösung, schlägt es, lässt es stehen und dann Papier durch 3 Secunden darauf schwimmen; es wird zum Trocknen aufgehängt. Andererseits bereitet

4) Lemling, Der practische Photograph. 1862. S. 77.

man eine gesättigte Lösung von Ammoniumbichromat, setzt $^1/_4$ Vol. Essigsäure zu, lässt wieder einige Secunden schwimmen und trocknet im Dunkeln. Belichtungszeit ungefähr die Hälfte von gesilbertem Eiweiss-Papier. Die Copie wird dann in mehrfach gewechseltem Wasser gut gewaschen, bis das Bild rein und klar sichtbar ist. Nunmehr wird das Bild durch 5 Minuten in eine gesättigte Eisenvitriollösung getaucht, sorgfältig gewaschen, in eine concentrirte wässerige Gallussäurelösung gebracht, wo sofort die Farbe des Bildes purpurschwarz wird; nun wird wieder gewaschen und in ein Bad von 0,1 Theilen Pyrogallol, 30 Theilen Wasser, 30 Theilen Essigsäure und 7 Theilen gesättigter Bleizuckerlösung getaucht, worin die Bilder hohen Glanz erhalten, die Lichter kräftiger und die Schatten tiefer werden. Schliesslich wird nochmals gut gewaschen.

Mischungen von Chrom- und Eisensalzen.

Hannaford veröffentlichte 1859 eine Art Tintenverfahren, wobei das Papier mit citronensaurer Eisenoxydammoniaklösung, Eiweiss und Kaliumbichromat empfindlich gemacht und die bräunliche Copie nach der Belichtung gewaschen und mit Gallussäure gekräftigt wurde[5]).

Hannaford lässt Papier auf einer Lösung von 25 Theilen Eiweiss, 25 Theilen Wasser, 3,2 g citronensaurem Eisenoxydammoniak und Kaliumbichromat bis zur Sättigung schwimmen und trocknet.

Um dieses Papier zum Copiren zu benutzen, belichtet man es unter dem Negative etwas länger als ein Silberpapier. Man kann dem Papier nach dem guten Auswaschen auf verschiedene Weise einen dunkeln Ton geben:

1. Mit Gallussäurelösung blauschwarz.
2. Durch Baden in verdünnter Goldchloridlösung (0,1 proc.), Waschen und Baden in Gallussäurelösung. Die Farbe ist nie so schön und warm als bei Chlorsilbercopien.
3. Blutlaugensalz erzeugt ein blaues Bild, das durch verdünnte Salzsäure oder Boraxlösung tiefer im Ton wird.

5) Oder er tauchte die belichtete und gewaschene Copie zuerst in Goldlösung, dann in Gallussäure. (Brit. Journ. Phot. Bd. 7, S. 100. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2, S. 207.)

FÜNFUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSVERFAHREN MITTELS VERSCHIEDENER CHROM-VERBINDUNGEN. (CHROMAT-PAPIER, HUNT'S CHROMOTYPIE UND CHROMO-CYANOTYPIE.)

I. Lichtpausen auf Chromat-Papier.

Im Jahre 1798 entdeckte Vauquelin das Chrom und die Chromsäure und machte zugleich die interessante Beobachtung, dass die Chromsäure mit Silber ein carminrothes Salz („un précipité du plus beau rouge de carminau") bildet, welches im Lichte purpurroth („pourpre") wird. Diese Angabe findet sich in den „Annales de chimie" vom Jahre 1798. Bd. 25, S. 21. Später, im Jahre 1809, macht Vauquelin diese Angabe präciser, indem er sagt: „Dieses Salz bräunt sich am Lichte" (ibid. Bd. 70, S. 70).

In der That ist das Silberchromat nicht lichtbeständig, was man im Auge behalten möge, wenn man nach den unten von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Copirprocessen Lichtpausen mittels Silberchromat herstellen will.

Es muss also die Priorität der Entdeckung der ersten lichtempfindlichen Chromverbindung dem berühmten Chemiker Vauquelin (1798) zugeschrieben werden, worauf der Verfasser dieses „Handbuches" zuerst hingewiesen hat.

Die nächste Angabe über die Veränderung von Chromaten im Lichte machte Suckow in den „chemischen Wirkungen des Lichtes". 1832. S. 38. Er bemerkte, dass, wenn man eine Auflösung von doppeltchromsaurem und schwefelsaurem Kali dem Sonnenlichte aussetzte und das effloreseirte Salz mit Zucker bestreute, sich eine schöne dentritische Krystallisation einstellte, die dann besonders mit den Farben des Regenbogens prangte, wenn man sie hinter blauem oder violettem Glase der Sonne aussetzte, dagegen aber nicht zu beachten war, wenn man den Versuch hinter gelbem Glase oder gar im Finstern vornahm. Hierdurch fand er die Chromsäure theilweise desoxydirt. Diese Reaction fand keinerlei Anwendung auf die Photographie.

Erst nach der Erfindung der Daguerreotypie fanden derartige photochemische Processe mehr Aufmerksamkeit.

Ponton hat 1839 bei Versuchen mit chromsaurem Silber die Beobachtung gemacht, dass Papier mit Kaliumbichromat getränkt, durch Lichtstrahlen gefärbt werde. Das Papier wird nämlich in eine concentrirte Auflösung von Kaliumbichromat eingetaucht und rasch am lebhaften Feuer getrocknet, worauf es sich an der Sonne dunkelorange färbt und wodurch eine darauf gelegte Zeichnung gelb auf orangefarbigem Grunde erscheint. Fixirt wird das Bild durch blosses Auswaschen, indem das in der Sonne gefärbte Salz seine Auflöslichkeit in Wasser verliert. Neutrales chromsaures Kali zeigte keine solche Veränderung. (Edinb. new philos. Journ. 1839. S. 169. Dingler, Bd. 74, S. 65.)

Becquerel gab 1840 an, dass das mit Kaliumbichromat überzogene Papier nur in ganz trockenem Zustande sehr empfindlich ist. Er hält mit Stärke geleimtes Papier für besonders geeignet; ein durch Waschen darauf erzeugtes Chrombild färbt sich in schwacher weingeistiger Jodtinctur nur an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen blau, während die vom Lichte afficirten Stellen weiss bleiben. Nach dem Trocknen des Papieres geht die blaue Farbe in eine violette über, was durch Gummiren der noch feuchten Zeichnung verhindert werden kann. (Dingler, Bd. 76, S. 301. Compt. rend. Bd. 10, S. 469.)

Als Hunt das Ponton'sche (1839) und Becquerel'sche (1840) Verfahren, einerseits auf gewöhnlichem Chromat-Papier durch blosse Belichtung, andererseits auf Chromatstärke-Papier durch Belichtung und darauffolgendes Behandeln mit Jodtinctur Bilder zu erzeugen, versuchte, erhielt er keine befriedigenden Resultate. Er selbst gab im Jahre 1843 eine andere Methode an, welche in Dingler's „Polytechnischem Journal“ (Bd. 90, S. 413) und in mehreren älteren Handbüchern der Photographie publicirt wurde. Zur Herstellung der „Chromatype“ wurde das Papier in folgender Weise präparirt: Es wurde zuerst in einer Auflösung von Kupfervitriol, dann, nachdem es übertrocknet war, mit einer Auflösung von Kaliumbichromat überstrichen und dann am Feuer getrocknet. Das Papier kann aufbewahrt werden, fährt Hunt fort, ist aber für die Camera obscura nicht empfindlich genug. Nachdem man den zu copirenden Kupferstich daraufgelegt und belichtet hat, erhält man zuerst ein negatives Bild. Ueberstreicht man dieses Bild mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man ein tief orangefarbiges Bild auf einem hellbraunen, oft weissen Grunde. Fixirt wird es durch Auswaschen in destillirtem Wasser. Die Lösungen dürfen nicht concentrirt, sondern mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt,

genommen werden. Salzsaure Salze zerstören die Wirkung, was man zu Aenderungen der Farbentöne benutzen kann, indem man das Bild in eine sehr schwache Kochsalzlösung legt, bis die Schatten erbleichen, es hierauf trocknet und dann dem Sonnenlicht aussetzt, worauf man ein positives Bild von Lilafarbe erhält.

Hunt erhielt also auf diese Weise directe positive Lichtpausen. Es sei hier noch bemerkt, dass Burnett im Jahre 1857 von derselben Basis ausgehend, ein negatives Copirverfahren, die „Cuprotypie" erfand, bei welchem ebenfalls ein mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat imprägnirtes Papier benutzt wurde; das belichtete Papier wurde aber bei Burnett's Verfahren gut gewaschen, dann in eine gelbe Blutlaugensalzlösung getaucht und schliesslich in Eisenvitriollösung geschönt. (Siehe „The Journal of the Photographie society of London." 1857. Bd. 4, S. 21; auch Kreutzer, Jahresber. der Photographie f. 1857. S. 39.)

Fritz Haugk griff nun wahrscheinlich auf das alte Hunt'sche Verfahren zurück, und beschrieb im „Photogr. Wochenblatt" (December 1880) folgendes „directe Lichtpausverfahren". Seine Vorschrift ist präciser gegeben und lautet: Gutes, starkgeleimtes Maschinen-Papier lässt man $^1/_2$ bis 1 Minute hindurch auf einer Mischung von 10 Theilen gesättigter Kaliumbichromatlösung und 35 Theilen gesättigter Kupfersulfatlösung schwimmen und hängt das Papier dann zum Trocknen auf. Die Wiedergabe des Bildes ist nur eine sehr schwache, weshalb man einige Probestreifen des empfindlichen Papieres an den Rand des Originales legt, dort, wo sich keine Zeichnung mehr befindet. Nimmt man eine schwache, aber immerhin deutliche Copie wahr, so legt man einen der Streifen auf eine Silbernitratlösung (1 : 80), die man gleichzeitig auch zum Hervorrufen des Bildes verwendet. Der Copirprocess ist als beendigt anzusehen, wenn der Streifen seine Farbe behält, andererseits färbt er sich mehr oder weniger roth. Ist die Copie fertig, so legt man sie alsdann mit der Bildseite auf die Silberlösung. Das Bild tritt sofort mit scharlachrother Farbe hervor. In wenigen Secunden sind alle Details heraus und man braucht hierauf das Bild nur noch mit möglichst kaltem Wasser 5 bis 6 mal auszuwaschen. In den meisten Fällen wird das erhaltene Lichtbild seinen Zwecken entsprechen, denn die rothe Farbe ist hinreichend tief und hebt sich sehr gut vom Grunde ab.

Man kann auch diese rothe Farbe in eine lilablaue, dem Photographieton gleiche, umwandeln. Um diese Farbe zu erhalten, legt man die sehr gut ausgewaschene Copie in eine schwache Lösung von Kochsalz und lässt sie so lange darin verweilen, bis sie gänzlich darin verschwunden ist; dann wäscht man gut aus und trocknet im Dunkeln.

Ist dies geschehen, so räuchert man die Einlagen des Copirrahmens mit Ammoniakdämpfen, legt die Copie in den Rahmen und belichtet. Allmählich tritt die Copie in lilablauem Ton wieder hervor. Schliesslich bemerkt Haugk, dass die rothen Copien durch schweissige Hände leicht verletzbar sind, weshalb er sie mit verdünntem Rohcollodion überzieht. Die lilafarbenen Copien bedürfen keines Schutzes.

Soviel die beiden Autoren. — Da dieselben nichts über den hierbei sich vollziehenden photochemischen Process erwähnen, so will ich denselben, so durchsichtig er auch ist, dennoch hier in Kürze andeuten. In dem mit Chromat getränkten Papier wird durch das Licht die Chromsäure zerstört, an den vom Licht geschützten Partien (den schwarzen Linien des Originals entsprechend) bleibt die Chromsäure erhalten. Wird solches Papier mit Silberlösung behandelt, so bildet sich an jenen Stellen, wo sich Chromsäure vorfindet, rothes chromsaures Silber. Demnach entsteht eine directe positive Lichtpause in rother Farbe. Durch Behandlung mit Chlornatrium verwandelt sich das rothe Silberchromat in weisses Chlorsilber, welches sich im Lichte violett färbt. Natürlich lässt der Process weitere Variationen zu, z. B. das Hervorrufen des Bildes mit Quecksilbernitratlösung statt mit Silberlösung; oder die Ueberführung des rothen Silberchromatbildes in ein schwarzes mittels Schwefelung.

Ein dem Hunt'schen Chromotyp ähnliches Verfahren beschrieben Cros und Vergeraud im Jahre 1883[1]). Sie überziehen Papier mit einer Lösung von 2 Theilen Ammoniumbichromat, 15 Theilen Stärkezucker in 100 Theilen Wasser, trocknen, belichten bis das gelbe Bild auf fahlgrauem Grunde hervortritt und tauchen dann das Papier in Silbernitratlösung (1 : 100), welcher 10 Proc. Essigsäure zugesetzt sind. Es entsteht an den vom Lichte geschützten Stellen ein rother Niederschlag von Silberchromat. Das rothe Bild kann im Sonnenlichte oder mittels Reductionsmittel geschwärzt werden.

Die Reactionen, nach welchen ein Lichtbild auf chromsauren Salzen durch andere Metallsalze sichtbar gemacht werden kann, wurden schon von E. Kopp im Jahre 1865 beschrieben[2]).

---

1) Phot. Archiv 1863. S. 64. — Cros und Vergeraud nahmen unter dem 18. Mai 1883 ein englisches Patent, Nr. 2495, auf dieses Lichtpausverfahren. (Abridgements of Specific. Photogr. 1877—1883. IIIa, S. 114.)

2) E. Kopp (Chem. Centralbl. 1865. S. 383. Polytechn. Centralbl. 1865. S. 187) bemerkt, dass chromsaures Kaliammoniak auf Papier beim Belichten sich zersetzt und braunes $CrO_2 (= CrO_3 \cdot Cr_2O_3)$ entsteht.

Ein Chromat-Papier gibt nach dem Exponiren durch 2—3 Minuten in der Sonne ein Bild, welches durch Waschen mit Wasser fixirt wird. Darauffolgendes Baden in

II. Kaliumbichromat und Indigo.

Kaliumbichromat und Indigoschwefelsäure auf Papier färbt sich im Lichte in verschiedenen Nüancen von Grün, wobei sich für die Zeichnung ein dunklerer Ton erzielen lässt, als jener des Grundes. (Becquerel, Dingler, Bd. 74, S. 65.)

III. Kaliumbichromat und rothes Blutlaugensalz.

Die beiden Salze in wässeriger Lösung gemischt geben eine dunkelbraune Lösung. Hunt bestrich ein Papier damit und belichtete es nach dem Trocknen unter einem Kupferstich. Das erhaltene schwache negative Bild wird mit Eisenvitriol positiv mit blauer Farbe (weil nur an den vom Lichte geschützten Stellen das Ferridcyankalium unverändert bleibt), mit Eisenoxydsalzen aber giebt es ein blaues Negativ (weil das Ferridcyankalium im Lichte in Ferrocyankalium übergeht). (Philos. Magaz. 1844. S. 435. Dingler, Bd. 93, S. 44.) Bei diesem Processe scheint das Kaliumchromat ganz überflüssig zu sein. Hunt nannte den beschriebenen Process Chromocyanotypie.

Lösungen von Metallsalzen, welche mit der in CrO_2 enthaltenen Chromsäure ein unlösliches gefärbtes Salz geben, färbt das Bild; so erhält man mit Quecksilber braunrothe, mit Blei und Wismuth gelbe, mit Silber kirschroth gefärbte Bilder. Ist nun von diesen durch sorgfältiges Waschen jede Spur des angewandten Metallsalzes von den weissen Stellen entfernt, so gibt eine Einwirkung von Schwefelwasserstoff für sämmtliche angewendeten Metallsalze mehr oder weniger tiefschwarze Bilder.

SECHSUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

WILLIS' ANILINDRUCK.

Im Jahre 1864 erfand der englische Photograph William Willis einen Lichtpausprocess mittels Chromaten und Anilin, welcher ein englisches Patent (11. Nov. 1864, Nr. 2800) darauf nahm. Das Wesen des Processes besteht (nach der Patentbeschreibung) darin, dass Papier mit einer Lösung von Ammoniumbichromat und Phosphorsäure empfindlich gemacht wurde; man belichtet unter einer Zeichnung, wobei an den belichteten Stellen die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. Setzt man dann das Papier den Dämpfen von Anilin aus, so bilden sich an jenen Stellen, welche Chromsäure enthalten, durch Oxydation des Anilins Anilinfarben. Es entsteht gewöhnlich eine violette Färbung; jedoch wird der Farbenton durch die Anwesenheit von Säuren oder Alkalien verändert.

Willis erwähnte in derselben Patentbeschreibung, dass auch eine Lösung, welche Kupferchromat, Schwefelsäure und Phosphorsäure oder ein Gemisch von Kupferphosphat, Schwefelsäure und Chromsäure enthält, zur Präparation des Papieres benutzt werden könne; ferner, dass Pyrrolbasen (statt Anilin) zum Entwickeln benutzt werden können. Später theilte Willis mit[1]), dass auch Toluidin zum Entwickeln sich eigne und ein orangebraunes Bild entwickle. Der Grund des Bildes trübt sich häufig grünlich und kann durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure geklärt werden.

E. J. Reynolds[2]) empfahl zur Sensibilisirung von Rieves-Papier (Schwimmen während 20 Secunden) eine Lösung von 100 Theilen gesättigter wässeriger Kaliumbichromatlösung und $4\,^1/_2$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, Belichtungszeit $^1/_3$ der Zeit, welche man für

1) Phot. Archiv 1865. S. 177.
2) Phot. Archiv 1865. S. 299.

gesilberte Albuminpapiere braucht. Zur Entwickelung dient eine Lösung von 1 Theil Anilin in 6 Theilen Benzol, welche auf Fliess-Papier gegossen wird; dieses kommt in eine Kiste und darüber das belichtete Chromat-Papier. Rohes käufliches Anilin wirkt gut; reines Anilin äussert keine Wirkung. Naphtylamin entwickelt Bilder von schönem Ton sowohl in Dampfform als in der Lösung, in welche die Papiere getaucht werden.

Dawson[3]) benutzte dickes Steinbach-Papier. Zum Empfindlichmachen dienten 5 Theile Ammoniumbichromat, 2—6 Theile Acidum phosphoricum glaciale[4]) und 48 Theile Wasser. Das damit präparirte Papier soll am selben Tage verwendet werden.

H. W. Vogel stellte mehrfach Versuche über den von Willis, Dawson und Reynolds studirten Anilindruckprocess an und entschied sich für ein Gemenge von Kaliumbichromat mit ziemlich viel Phosphorsäure (Phot. Mitth. 1866. Bd. 2, S. 138), und stellte im Verein mit Hollender durch spätere Versuche (Phot. Mitth. 1866. Bd. 3, S. 15) als das beste Verhältniss 1 Theil Kaliumbichromat, 10 Theile Phosphorsäurelösung von 1,124 spec. Gew. und 10 Theile Wasser auf.

Prof. H. W. Vogel empfahl schliesslich folgenden Vorgang: 1 Theil Kaliumbichromat, 10 Theile Phosphorsäure von 1,124 spec. Gew. und 10 Theile Wasser. Darauf lässt man das Papier 1 Minute schwimmen, dann rasch trocknen[5]). Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit Anilin, welches mit der 16fachen Menge Benzin verdünnt ist, geräuchert.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen ist die richtige Belichtungsdauer; bei zu kurzer Belichtung färbt sich auch der Grund, bei zu langer Belichtung entwickelt sich das Bild mit den Anilindämpfen gar nicht oder nur langsam.

Die Belichtungsdauer richtet sich natürlich nach der Dicke und der Durchsichtigkeit des Papieres für das Original und beträgt im zerstreuten Lichte ungefähr

10 Minuten bei Paus-Papier,
1 Stunde „ Zeichen-Papier,
2—3 Stunden „ Kupferstichen auf starkem Papiere.

---

3) Phot. Archiv 1866. S. 105.

4) Zu wenig Säure gibt ein röthliches Bild, zu viel Säure macht es grün; die richtige Menge violettschwarz.

5) Bei langem Schwimmenlassen des Papieres auf der Chromlösung dringt die letztere zu tief ein und das Papier färbt sich auch auf der Rückseite; zur Vermeidung des Einsinkens der Lösung muss das Papier rasch (am besten bei einem warmen Ofen) getrocknet werden.

Der Sonne ausgesetzt, werden die Copien im dritten Theile der angegebenen Zeit fertig.

Wird zu lange copirt, so sinkt die Zeichnung in das Papier und erscheint auf der Rückseite oder in grösserer Intensität bei der Durchsicht. Oft erscheint auch die Zeichnung auf beiden Seiten, was dann von Vortheil ist, wenn man beim Copiren die Bildfläche des Originals dem lichtempfindlichen Papiere zuwenden musste, da in diesem Falle die Copie auf der Rückseite richtige Stellung hat.

Um für irgend ein Papierpositiv die Expositionszeit zu bestimmen, verfährt man nach Dr. Vogel in folgender Weise[6]): „Man schneidet, wenn das Bild in gelber Farbe sichtbar wird, vom Rande des Chrom-Papieres, d. h. dort, wo es noch unter der zu copirenden Zeichnung liegt, ein Stückchen ab und bringt es in den (später beschriebenen) Räucherkasten; färbt es sich hier binnen 10 Minuten, so ist die Zeichnung noch unterexponirt. Man wiederhole dann nach einiger Zeit die Probe; wenn das Probestückchen sich nicht mehr färbt, ist die Zeichnung ausexponirt und kann geräuchert (siehe unten) werden. Ein im Anilindruck Erfahrener wird diese Probe selten anzuwenden brauchen."

Das Entwickeln geschieht in einem flachen, mit einem Deckel versehenen Kästchen von der Grösse der Copie. An die Innenseite des Deckels befestigt man einige Blätter Löschpapier und begiesst oder bespritzt sie gleichmässig mit einer Lösung von 30—40 g Benzol und 30—40 Tropfen Anilin.

Auf den Boden des Kästchens legt man die Copie und legt den Deckel auf. Je reicher die Lösung an Anilin ist, desto schneller geht die Entwickelung vor sich.

„Das Bild erscheint schon, wenn es nicht überexponirt ist, nach einigen Minuten und nimmt an Intensität fortwährend zu. Seine Farbe ist unrein schwarzblaugrün, wird aber beim Einbringen im Wasser schön blau. Räuchert man sehr lange, so wird der Ton des Bildes mehr blauschwarz und für Porträts geeigneter; räuchert man kurz, so ist er mehr blau. Die Dauer des Räucherns hängt ganz ab von der richtigen Expositionszeit. Zeichnungen, die etwas zu kurz exponirt waren, dürfen nicht zu lange räuchern, weil sich sonst der Grund färben würde; überexponirte Copien geben dagegen erst nach langem Räuchern ein Bild. Eine leichte Ueberexposition und etwas längere Räucherung würde sich für Porträts empfehlen, wenn man einen mehr bräunlich-schwarzen Ton wünscht. Manchmal erscheint das Bild im Waschwasser grün. Dies schadet nicht. Man ist nämlich im Stande, sehr leicht die

6) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 1883. S. 72.

grüne Farbe in Blau überzuführen, wenn man zu dem Waschwasser Ammoniak setzt. Der Farbenton wird nämlich durch Säuren grün, durch Ammoniak (oder Alkalien überhaupt) blau. Nun hat das Baden in Säuren den Vortheil, das Chromoxyd aufzulösen, das sonst im Bilde zurückbleibt und dieses färbt. Es gelingt, den Grund weisser zu bekommen, wenn man die Copie nach dem ersten Waschen in 100fach verdünnte Schwefelsäure bringt, dann wäscht und schliesslich durch Baden in 100fach verdünnter Ammoniaklösung wieder blau färbt. Bei der oben angegebenen phosphorsäurereichen Lösung ist jedoch ein solches Säuren der Copien nicht nöthig. Sie werden ohnehin schon weiss genug, wenn sie nur richtig exponirt sind.

Mitunter erscheinen die Bilder beim Wässern fleckig, obgleich sie vorher vollkommen rein waren. Diese Flecken verschwinden jedoch wieder beim Trocknen. Man wäscht diese in achtmal gewechseltem Wasser und fügt, wenn der Ton grünlich erscheinen sollte, zum vierten Wasser etwas Ammoniak."

Bisher war das Verfahren patentirt und wurde nur vom Patentinhaber ausgeführt; da nun das Patent jetzt erloschen ist, wird dieses Druckverfahren wohl häufiger zur Anwendung kommen, da es zu verschiedenen nützlichen und interessanten Zwecken Verwendung finden kann, und die Bilder sehr dauerhaft sind.

Behandelt man Blätterabdrücke mit schwacher Gallussäure, so werden sie schön dauerhaft grün; durch Waschen kann man nach Belieben die Gallussäure wieder entfernen und man erhält wieder ein schwärzliches Bild.

Zum Gelingen des Anilincopirprocesses ist Feuchtigkeit während des Räucherns mit Anilin erforderlich, sonst entsteht nur ein schwach braunes Bild. Fehlt diese im Raume, so muss man ein Blatt befeuchtetes Fliess-Papier in den Räucherkasten legen; das Bild erscheint dann dunkelviolett (Schultz-Hencke[7]).

A. J. Th. Wild nahm am 2. December 1880 ein englisches Patent, Nr. 5013, auf ein Lichtpausverfahren, welches in seinem Wesen mit dem Willis'schen Verfahren ganz identisch ist.

Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck.

H. Endemann führte den Gebrauch der Vanadinsäure im Anilinprocess ein; er theilte im „Journal of the americ. Chemical Society", 1886. Bd. 8, S. 189 ein Lichtpausverfahren mittels Anilinschwarz mit, welches auch Halbtonbilder wiedergeben soll. Das Rohpapier muss

7) Phot. Mitth. 1885. Bd. 21, S. 312.

gut geleimt sein; am besten ist ein Ueberzug mit einer Leimlösung von 1 : 50. Nach dem Trocknen wird folgende Lösung aufgetragen: 480 Theile Kochsalz, 480 Theile Kaliumbichromat, $^2/_3$ Theil vanadinsaures Natrium und 9600 Theile Wasser, welche mit einer kalten Mischung von 1000 Theilen Schwefelsäure und 4800 Theilen Wasser versetzt wird. Wenn das damit präparirte Papier trocken ist, so wird es im Copirrahmen unter einer Zeichnung ca. 7 Minuten belichtet. Durch Lichtwirkung geht die Chromsäure in Chromoxyd über, welche sich mit der Schwefelsäure zu Chromsulfat verbindet. — Das Papier wird nun den Dämpfen von 1 Theil Anilin und 50 Theilen Wasser (erwärmt in einer flachen Schale) ausgesetzt, wodurch das Bild braun hervortritt. Um diese Farbe weiter zu entwickeln, bringt man das Papier in einen geschlossenen, mit Wasserdämpfen gesättigten Raum von 24—30 Grad C. durch ungefähr 2 Stunden; die Linien erscheinen schwarz auf grünem Grunde. Man wäscht schliesslich in verdünntem wässerigen Ammoniak (1 Theil Salmiakgeist und 6 Theile Wasser). Die Bedingungen zur Entwickelung von Anilinschwarz sind die Chlorwasserstoffsäure aus dem Kochsalz, Chromsäure und Vanadinsäure.

SIEBENUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG VON EINSTAUBBILDERN AUF PAPIER ODER GLAS.

Verschiedene photographische Methoden der Bilderzeugung, sowohl auf Papier, Glas, als auf Porzellan (darunter auch eingebrannte Emailbilder), lassen sich dadurch herstellen, dass man solche lichtempfindliche Schichten herstellt, welche unter dem Einflusse des Lichtes die Eigenschaft besitzen Feuchtigkeit aufzunehmen und ihre ursprüngliche Kebrigkeit zu verlieren. Bringt man dann trockene feine Farbenpulver oder Emailstaub darauf, so haften diese nur an gewissen Bildstellen und geben ein „Einstaubbild".

Ueber die hierher gehörigen Eigenschaften gewisser lichtempfindlicher Eisenverbindungen (z. B. Ferricitrat, Eisenchlorid und Weinsäure) wurde bereits im Capitel XXVI, S. 202 berichtet. Es bleiben hier noch die lichtempfindlichen Gemische von chromsauren Salzen mit Zucker, Honig, Eiweiss etc. zu erwähnen, welche ihre Hygroscopicität und die damit verbundene Klebrigkeit im Lichte rasch verlieren und eine viel häufigere Anwendung fanden, als die sich analog verhaltenden lichtempfindlichen Eisensalze.

Nachdem Garnier und Salmon in Frankreich im Jahre 1858 die Eigenschaft des citronensauren Eisenoxydes entdeckt hatten, im Lichte nicht nur eine geringere Löslichkeit anzunehmen, sondern auch seine Klebrigkeit und hygroscopischen Eigenschaften zu verlieren, verfolgten sie die analogen photochemischen Reactionen und entdeckten 1859, dass ein Gemisch von Ammoniumbichromat, Zucker und Albumin ähnliche Eigenschaften besitze. Sie benutzten eine Mischung von 30 g Zucker, 30 g Wasser und $7^1/_2$ g Ammoniumbichromat nebst 10 g Albumin; das damit überzogene Papier wurde getrocknet, unter einem Positive belichtet, mit Elfenbeinschwarz eingestaubt, dann mit Wasser und

verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das schwarze Pulver bleibt sehr lose am Papier haften (und kann mittels Gummilösung befestigt werden). Obschon diese Methode keine Halbtöne der Bilder gab, so erhielten die Erfinder dennoch von der Pariser Photographischen Gesellschaft im Jahre 1859 den zweiten Preis des vom Herzog de Luynes seit 1856 ausgeschriebenen Preises auf ein unvergängliches Copirverfahren. (Den ersten Preis hatte Poitevin, den dritten Pouncy für ihre Kohle-Verfahren erhalten [1]).

Im Juli 1864 beschrieb J. B. Obernetter in „Bollmann's Photogr. Monatsblättern" 1864. S. 52 (Juli-Heft) zwei Methoden zur Herstellung von Kohlebildern mittels des Einstaubprocesses und zwar 1. mit citronensaurem Eisenoxyd (s. S. 204) und 2. mit Gummi und Chromaten. Obschon bei diesem letzteren Processe die Präparation des Papieres mittels Gummi, Honig oder Glycerin und Ammoniumbichromat, sowie das Trocknen, Belichten unter einem Positive und Einstauben mit Lampenruss (oder Cassius-Goldpurpur) ganz analog wie bei dem Garnier-Salmon'schen Verfahren vorgenommen wurde, so findet sich dennoch eine wesentliche Verbesserung darin, dass er das mit Lampenruss eingestaubte Papier zuerst mit einer Collodionschicht überzog, wodurch das eingestaubte Pulver festgehalten wurde; erst hierauf wurde in Wasser gewaschen, das Collodionhäutchen, welches das Pulver sehr festhält, abgelöst und neuerdings auf gelatinirtem Papier aufgetragen. Dadurch wird verhindert, dass Einzelheiten des Bildes beim Waschen verloren gehen.

Auch Julius Leth in Wien theilte im August 1864 in der „Photographischen Correspondenz" (Bd. 1, S. 37) sein Verfahren über Herstellung von Kohlebildern, sowie Emailbilder mittels des Einstaubverfahrens mit. Er löste 3 Theile Gummi arabicum in 72 Theilen Wasser und mischte 1,2 Theile Kaliumbichromat gelöst in 6 Theilen einer Honiglösung (bereitet 1 Theil Honig und 3 Theile Wasser) dazu. Das filtrirte Gemisch wurde auf eine erwärmten Glasplatte aufgetragen, der Ueberschuss ablaufen gelassen, und über einer Spiritusflamme bei mässiger Wärme getrocknet. Man exponirt unter einem Glaspositiv (15—90 Secunden in der Sonne, 2—15 Minuten im Schatten) und entwickelt dadurch, dass man die exponirte Platte mit einer trockenen, feingepulverten Farbe bedeckt, welche an allen vom Lichte nicht getroffenen Stellen haftet; der Ueberschuss des Farbepulvers wird mit einem Pinsel entfernt und es bleibt eine positive Copie sichtbar. Hierauf übergiesst man mit Rohcollodion, trocknet, legt die Platte in

1) Bull. Société franç. Phot. 1859. S. 149.

verdünnte Salpetersäure (1 : 4) bis die gelbe Farbe verschwunden ist, wäscht mit Wasser und schliesslich in Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Man trocknet nur die Ränder der das Bild tragenden Collodionhaut, hebt dieselbe ab, wonach sie frei im Wasser schwimmt und auf einem mit Kleister bestrichenen Papier aufgefangen wird. Solche Bilder zeigen hübsche Halbtöne.

Diese Methode der Herstellung positiver Bilder (Kohlebilder, Einstaubbilder) auf Papier hat sich nicht eingebürgert, sondern wurde durch den gewöhnlichen Pigmentdruck (Kohleverfahren mit Gelatine und Chromaten) verdrängt. Auch die von Leth vorgeschlagene Uebertragung derartiger Bilder auf Holzstöcke zum Zwecke der Photoxylographie (s. Martin's „Emailphotographie", 1872. S. 333) ist nicht auf die Dauer in Anwendung gekommen.

Dagegen hat dieses Einstaubverfahren bei Anwendung von gepulverten Emailfarben (Schmelzfarben auf Porcellan) eine vollkommene Ausbildung und häufige Anwendung erfahren zur Herstellung eingebrannter Emailbilder.

Ferner hat es J. B. Obernetter ausgearbeitet zur Herstellung von Duplicatnegativen oder verkehrten Copienegativen für Lichtdruck, indem er derartige Einstaubbilder mittels Graphitstaub herstellte und dann auf Glasplatten übertrug. Er erhielt für dieses Verfahren im Jahre 1874 die goldene Medaille der Wiener Photographischen Gesellschaft[2]), da sich hiermit Negative vollkommen vervielfältigen lassen und die Copienegative ebenso gute Abdrücke geben wie die Originalplatten.

Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses.

Obernetter beschreibt sein Verfahren a. a. O. folgendermassen. Eine neue geputzte Spiegelplatte wird mit folgender Lösung (wie beim „Collodioniren") übergossen: 4 g Dextrin, 5 g weisser Zucker, 2 g Ammoniumbichromat, 100 g Wasser und 2—8 Tropfen Glycerin[3]); diese Lösung wird filtrirt und hält sich einige Tage lang.

Man übergiesst die Glasplatte damit, lässt den Ueberschuss an einer Ecke ablaufen und trocknet in einem Trockenofen wagrecht bei 40 bis 60 Grad R. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung spiegelglatt getrocknet. Noch warm exponirt man in einem Copirrahmen unter einem Negative im zerstreuten Lichte 5—15 Minuten. Die Expositionszeit ist die rich-

---

2) Phot. Corresp. 1874. S. 2, 8 und 29.

3) Der Glycerinzusatz wird je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft verändert; im Sommer bei feuchter Witterung kann er ganz wegbleiben, im Winter sind 8 Tropfen nöthig.

tige, wenn das Bild schwach sichtbar wird. Nach dem Exponiren legt man die Platte wieder in den Trockenofen, bis sie etwas wärmer als die Luft in dem Operationslocale ist. Hierauf legt man sie in einem nicht zu hellen Zimmer auf ein Blatt weisses Glacé-Papier, taucht einen feinen Staubpinsel in feinst geschlemmten Graphit[4]) und reibt denselben vorsichtig auf der Platte auseinander; durch leichtes Anhauchen lässt sich das Annehmen des Graphits beschleunigen. Ist die gewünschte Kraft erzielt, so staubt man vollständig ab (es muss das Bild nunmehr schön sichtbar sein). Man übergiesst jetzt mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. Wolle enthaltendem Rohcollodion, schneidet nach dem Erstarren desselben die Ränder mit einem scharfen Messer ein, und legt es in gewöhnliches Wasser. Nach 2—5 Minuten hat die Collodionhaut mit dem Bilde sich vom Wasser abgelöst; diese wird nun sogleich unter dem Wasser auf eine Glasplatte gelegt, mit dieser herausgehoben und zum Schutze gegen Verletzungen mit einer dünnen Gummilösung (1 : 50) übergossen; man lässt freiwillig an der Luft trocknen und firnisst mit Negativlack. Die so hergestellten Copien sind äusserst zart und reich an Halbtönen. Mittels dieser Methode können auch Glasstereoscopen hergestellt werden.

J. B. Obernetter arbeitete diese Art des Einstaubverfahrens auch für Emailphotographie aus[5]).

---

4) Der richtige Graphit ist die Hauptsache! Man erhält zwar mit jeder Sorte brauchbare Platten, aber der beste ist der echte sibirische, feinst geschlemmt, zu beziehen von Faber in Stein bei Nürnberg.

5) Phot. Corresp. 1874. S. 29.

ACHTUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

SOBACCHI'S ANTHRAKOTYPIE.
(LICHTPAUSEN MITTELS EINSTAUBEN AUF GELATINE- ODER EIWEISSPAPIER.)

Während bei den im vorigen Capitel beschriebenen Einstaubverfahren die Hauptbestandtheile: zuckerhaltige Mischungen mit einem Zusatz von chromsauren Salzen waren, welche schon beim blossen Anhauchen an gewissen Bildstellen klebrig werden, wird bei Sobacchi's Verfahren ein Gemisch von Gelatine mit chromsauren Salzen verwendet, welches erst dann klebrig wird, wenn man es durch kurze Zeit in heisses Wasser taucht.

Im Jahre 1879 beschrieb Dr. Alexander Sobacchi in Lodi in seiner Broschüre „La fotantracografia alla portata di tutti" ein Verfahren zur Herstellung positiver Lichtpausen. Das Princip der „Photanthrakographie", wie Sobacchi das Verfahren nennt, oder der „Anthrakotypie", wie es G. Pizzighelli benennt, besteht in folgendem:

Die Photanthrakographie im Allgemeinen basirt auf der Eigenschaft der unbelichtet gebliebenen Theile eines Chromgelatinebildes in lauwarmem Wasser (auch schon in kaltem) aufzuschwellen und hierbei etwas klebrig zu werden, so dass sie hierdurch geeignet sind, Staubfarben festzuhalten, während die belichteten Theile eine hornartige, gegen kaltes und lauwarmes Wasser indifferente Beschaffenheit annehmen und jede Klebrigkeit verloren haben.

Wird daher ein mit Chromgelatine überzogenes Papier unter einem Positive, sei es nun eine Zeichnung auf Papier oder ein photographisches Diapositiv auf Glas, oder endlich irgend ein Gewebe, Spitze, Pflanzenblatt etc., im Copirrahmen belichtet und zwar bis zum Erscheinen des schwach sichtbaren negativen Bildes (Gelb auf bräunlichem Grunde), so werden nach der Behandlung mit lauwarmem Wasser durch die darauf folgende Manipulation des Einstaubens die durch die Linien der Zeichnung vor der Lichteinwirkung geschützt gewesenen Stellen gefärbt,

während die belichteten unverändert bleiben werden; man erhält somit von einem Positive wieder ein Positiv und zwar in der Farbe des Originals oder nach Belieben in jeder anderen Farbe.

Wir geben die Beschreibung dieses Verfahrens nach der Abhandlung von G. Pizzighelli in der „Photographischen Correspondenz" 1880 über diesen Gegenstand.

I. Beschaffenheit der zu reproducirenden Objecte.

Zur Vervielfältigung nach dem Anthrakotypverfahren sind geeignet:

a) Pläne, Zeichnungen, Karten, Schriftstücke etc., die nicht auf allzustarkem, fleckigem oder stark vergilbtem Papiere sich befinden. Am schönsten werden wohl die Copien, wenn das Original auf dünnem Papiere, am besten Paus-Papier, ausgeführt wurde, denn man muss, um die Copie in richtiger Lage zu erhalten, durch das Papier, auf welchem die Zeichnung ausgeführt ist, copiren. Die Copien werden daher um so schärfer, je dünner und durchsichtiger die zwischen Zeichnung und empfindlicher Schicht liegende Papiermasse ist.

Um jedoch auch von Zeichnungen auf dickem Papiere scharfe Copien zu erhalten, muss man eine Zwischenmanipulation einschalten. Man macht nämlich zuerst ein verkehrtes Bild auf dünnem gelatinirten Papiere, indem man die Bildseite mit der empfindlichen Schicht in Contact bringt und benutzt dieses verkehrte Bild dann als Original, um in derselben Weise eine Copie in richtiger Lage zu erhalten.

Bezüglich der Ausführung der Zeichnung muss hier bemerkt werden, dass die absolute Undurchsichtigkeit der Linien unbedingt nicht nothwendig ist, denn das Verfahren gibt graue Linien ebenso gut wieder, wie schwarze; natürlich werden erstere genau so, wie sie im Originale waren. Man kann daher auch Bleistiftzeichnungen reproduciren und darin liegt ein grosser Vorzug des Verfahrens gegenüber allen anderen Lichtpausverfahren.

b) Spitzen, Gewebe, Pflanzenblätter, überhaupt jeder blattförmige Körper etc.

c) Photographische Negative in Strichmanier.

II. Bereitung des Gelatine-Papieres.

Man kann jedes gut geleimte Papier benutzen, am besten eine stärkere Sorte von photographischem Rives- oder Steinbach-Papier. Dieses Papier wird nach einer der unten stehenden Methoden mit Gelatine überzogen.

Erste Methode. Man löst 1 g Gelatine in 30 ccm warmem Wasser auf, filtrirt durch Leinwand in eine Zinktasse, welche in einer

zweiten, etwas grösseren Zinktasse so aufgestellt wird, dass die Böden beider Tassen 2 cm von einander abstehen. Der Zwischenraum zwischen beiden Tassen wird mit warmem Wasser gefüllt, welches durch eine untergestellte Flamme auf der constanten Temperatur von ca. 45 bis 50 Grad C. erhalten wird. Behufs Gelatinirung werden nun die Bogen, ähnlich wie beim Sensibilisiren der photographischen Papiere, an zwei gegenüberliegenden Seiten oder Ecken gefasst, der mittlere Theil gesenkt, bis er das Bad berührt und beide Enden langsam bis zur Oberfläche der Lösung herabgelassen.

Da sich bei dieser Manipulation fast immer Luftblasen unter dem Papiere bilden, wird man vorsichtig der Reihe nach alle 4 Ecken aufheben, bis man einen entsprechenden Theil der unteren Papierfläche übersehen kann und die eventuell vorhandenen Luftblasen durch einfaches Betupfen mit der Fingerspitze oder einem spitzen Hölzchen zum Platzen bringen. Das Schwimmenlassen dauert 1—3 Minuten und richtet sich nach der Papierdicke, und zwar bei dickem Papier länger als bei dünnem, weil bei ersterem eine grössere Menge Lösung aufgesaugt wird als bei letzterem. Hierauf wird nun der Bogen an zwei Ecken langsam in die Höhe gezogen, etwas abtropfen gelassen und zum Trocknen aufgehängt. Das Aufhängen kann bewerkstelligt werden, entweder mittels an gespannten Schnüren gereihten amerikanischen Papierklammern oder durch Anheften der Bogen mittels Heftnägeln an eine Latte oder an eine Tischkante. Das Trocknen dauert in einem gut erwärmten Locale ca. 5—6 Stunden; gewöhnlich sind die Vormittags präparirten Papiere Nachmittags oder Abends schon trocken.

Die getrockneten Bogen werden nun flach aufeinander gelegt und ca. 12 Stunden zwischen zwei Reissbretter gepresst, um die beim Trocknen sich bildenden Krümmungen zu beseitigen: hierauf wird zum zweiten Gelatiniren geschritten, welches in derselben Weise geschieht, wie eben beschrieben wurde, nur mit der Vorsicht, nunmehr beim Aufhängen jene Seite nach oben zu richten, welche bei der vorhergegangenen Gelatinirung nach unten lag, um hierdurch die Dicke der Schicht zu egalisiren.

Zweite Methode. Die Verhältnisse der Gelatinelösung sind gleich denen der vorigen Methode, nämlich auf 1 g Gelatine 30 ccm Wasser.

Nach der Lösung wird die Gelatine in ein Becherglas filtrirt, welches während des Gebrauches in warmem Wasser verbleibt.

Das zu gelatinirende Papier wird, ein Bogen nach dem andern, in eine mit gewöhnlichem Wasser gefüllte Tasse getaucht und nach Vertreiben der Luftblasen zum Einweichen darin gelassen. Unterdessen werden dicke Glasplatten (auch Metallplatten oder Reissbretter) von der

Grösse der Papierbogen horizontal gestellt; die gut geweichten Bogen werden nun auf die Glasplatten gelegt, darüber kommt ein Stück Kautschuktuch oder Wachstaffet und durch Streichen mittels eines Quetschers (wie beim Pigmentdruck) oder Darüberrollen einer Lederwalze das zwischen Papier und Platte vorhandene Wasser sowie jede Luftblase ausgequetscht. Hierauf werden die Ränder des Papieres auf ca. 1 cm rundherum aufgebogen, um gleichsam eine Schachtel zu bilden, welche ein Ueberfliessen der Gelatine über die Papierränder verhindert; bei dünnem Papiere müssen die aufgebogenen Ränder durch dahintergelegte Holzleisten in ihrer Lage gehalten werden.

Die warme Gelatinelösung wird nun längs des einen Randes des Papieres aufgegossen und durch Neigen der Platte sowie Nachhelfen mit einem Pinsel oder mit dem Finger auf dem ganzen Bogen ausgebreitet; ist dies geschehen, so wird die Platte in die horizontale Lage zurückgeneigt und zur Präparirung eines zweiten Bogens geschritten. Nach Präparirung des dritten Bogens, also nach ca. 15 Minuten, ist gewöhnlich die Gelatineschicht des ersteren bereits erstarrt; man kann ihn nun vorsichtig von der Platte abheben und auf ein Spagatgitter zum Trocknen legen. So verfährt man mit allen übrigen Bogen. Haben selbe auf dem Spagatgitter einen Theil ihrer Feuchtigkeit verloren, so können sie ohne Gefahr des Zerreissens auf die bei Methode I erwähnte Art zum vollständigen Trocknen aufgehängt werden.

Zur Bestimmung der auf einen Bogen entfallenden Gelatinemenge rechnet man auf 1 qcm Papieroberfläche 0,062 ccm Lösung.

Pizzighelli gibt der zuletzt beschriebenen Methode den Vorzug vor der ersteren, da man bei jener die Gewissheit habe, immer dieselbe Menge Gelatine auf den Bogen zu erhalten, während man nach der ersten Methode zu sehr von der herrschenden Temperatur abhängt, welche das schnellere oder langsamere Erstarren und daher das mehr oder weniger vollkommene Abfliessen der Gelatinelösung vom Papier beeinflusst. Bei Anwendung der ersten Methode ist man daher genöthigt, die Stärke der Gelatinelösung den jeweiligen Temperaturverhältnissen anzupassen, welcher Umstand jedenfalls nicht zur Vereinfachung der Arbeit beiträgt.

Die auf die eine oder andere Art präparirten Gelatine-Papiere lassen sich beliebig lange unverändert aufbewahren, natürlich sind sie hierbei vor Feuchtigkeit wohl zu bewahren.

III. Sensibilisirung des Papieres.

Zur Sensibilisirung dient eine 4procent. Lösung von doppeltchromsaurem Kali in gewöhnlichem Wasser. Wünscht man eine schnelleres

Trocknen des Papieres, so kann ca. der dritte Theil der nöthigen Wassermenge durch gewöhnlichen Spiritus ersetzt werden. Zum Gebrauche wird das kühl erhaltene Bad in eine Zinktasse filtrirt und jeder Gelatinebogen durch Eintauchen ca. 1—2 Minuten lang sensibilisirt. Während des Badens sollen die Bogen öfters umgewendet und mit einem Haarpinsel von den adhärirenden Luftblasen befreit werden.

Nach beendeter Sensibilisirung wird der Bogen aus der Lösung genommen und zum Trocknen aufgehängt; für feinere Arbeiten kann zur Erzielung einer glatten Oberfläche des sensibilisirten Papieres dasselbe nach dem Baden mit der Gelatineseite nach unten auf eine sehr reine und mit Talk (auch Wachs oder alkoholische Ochsengallelösung 1 : 10) eingeriebene Glasplatte aufgequetscht und darauf zum Trocknen stehen gelassen werden. Vor dem Gebrauch wird der Bogen an den Rändern eingeschnitten und vom Glase abgehoben. Hierdurch wird zwar die Zeit des Trocknens, welche sonst 3—4 Stunden dauert, etwas verzögert, man erhält aber eine spiegelglatte Oberfläche, welche ermöglicht, die empfindliche Schicht in den innigsten Contact mit der Zeichnung zu bringen.

Die ganze Manipulation des Sensibilisirens kann in einem gewöhnlichen Zimmer vor sich gehen, da, wie bekannt, die Chromgelatine im nassen Zustande sehr wenig lichtempfindlich ist. Das Trocknen jedoch muss in einem dunkeln Raume geschehen, da das sensibilisirte Papier im trockenen Zustande bedeutend lichtempfindlicher als Silberpapier ist.

Die sensibilisirten Bogen lassen sich, gut verwahrt, über eine Woche aufbewahren, besonders wenn man in den Behälter, in welchem sie sich befinden, einige Stückchen Ammoniumsesquicarbonat legt, so dass das Papier sich in einer Ammoniakatmosphäre befindet. Immerhin wird es gut sein, sie bald zu verbrauchen, da mit frischen Papieren die Resultate immer besser ausfallen als mit älteren.

IV. Copiren des Bildes.

Das Einlegen in den Copirrahmen geschieht auf die bekannte Weise, nur achte man, dass sowohl das Original als das für die Copie bestimmte sensibilisirte Papier faltenlos aufliegen; dasselbe gilt von anderen Gegenständen, als Spitzen, Geweben etc.; besonders bei letzteren Gegenständen, welche stellenweise Erhabenheiten oder kleine Knoten besitzen, muss der Druck etwas erhöht und auf einen recht weichen Pressbausch gesehen werden; eine mehrfache Lage Tuch oder eine dicke Lage vulcanisirten Kautschuks wird hier die besten Dienste leisten. Die Expositionszeit richtet sich, wie selbstverständlich, nach der Dicke des Papieres, auf welchem die Zeichnung ausgeführt ist und nach den

jeweiligen Lichtverhältnissen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass bei Glaspositiven in der Sonne 12—15, bei Papierpositiven auf Paus-Papier 20—25, bei solchen auf dickem Papier 40—60 Secunden genügen werden; im zertreuten Lichte dauert das Copiren jedenfalls länger. Im Allgemeinen kann die Exposition im Lichte durch Nachsehen regulirt werden. Sobald das Bild schwach sichtbar, lichtgelb auf bräunlichem Grunde erschienen ist, muss die Exposition abgebrochen werden. Im Uebrigen ist Ueberexposition weniger nachtheilig als Unterexposition, weil im ersten Falle bei den später zu beschreibenden Operationen das Bild noch recht gut gerettet werden kann, während im zweiten Falle dasselbe als verloren zu betrachten ist.

V. Entwickelung des Bildes.

Die copirten Bilder werden in eine Tasse mit gewöhnlichem kalten Wasser gelegt und zum Waschen beliebig lange darin belassen; von Zeit zu Zeit wird das Wasser gewechselt, sofern es sich durch das gelöste Chromatsalz zu stark gelb gefärbt haben sollte.

Behufs Entwickelung wird jedes Bild für sich aus dem kalten Wasser genommen, etwas abtropfen gelassen und rasch in eine Tasse mit lauwarmem Wasser von ca. 28—30 Grad C. auf eine, höchstens 2 Minuten getaucht; hierbei tritt die bereits erwähnte Erscheinung ein, dass die durch die Linien der Zeichnung vor Lichteinwirkung geschützt gewesenen Bildpartien, welche bereits im kalten Wasser reliefartig hervorgetreten sind, sich etwas erweichen und klebrig werden.

Der Bogen wird nun aus dem lauwarmen Wasser genommen und auf eine ebene Unterlage (Glas-, Metall- oder Holzplatte) gelegt und entweder mittels Saug-Papier oder ähnlich wie beim Lichtdrucke, durch Abtupfen mittels eines weichen Lappens und Darüberrollen einer mit Rehleder überzogenen Griffwalze von der überschüssigen Feuchtigkeit befreit.

Die vorher feinst geriebene Staubfarbe wird jetzt durch ein feines Gazesieb auf das Blatt gestreut und mittels eines weichen Marderpinsels durch kreisförmige Bewegungen über die Linien der Zeichnung geführt. Bei dieser Operation adhärirt die Staubfarbe an den Linien der Zeichnung und indem sie selbe färbt, während der Papiergrund unverändert bleibt, erscheint ein positives Bild auf lichtem Grunde. Gewöhnlich tont der Papiergrund auch etwas, da die Exposition zu kurz ist, um ein vollständiges Unlöslichwerden desselben zu bewerkstelligen, man hätte denn eine so dichte Zeichnung, dass man die Copirzeit bis zum vollständigen Unlöslichwerden der belichteten Theile verlängert, ohne befürchten zu müssen, dass durch die Linien der

Zeichnung eine Lichtwirkung stattfinden könnte. Dieser Ton, sofern er nicht von Untercopirung herrührt, schadet aber gar nicht, wenn er auch, wie dies bei manchen Farben der Fall ist, ziemlich dunkel erscheint; denn beim später erfolgenden Waschen wird er ohnehin vollständig entfernt.

Nach vollendetem Einstauben wird das Bild an einem warmen Orte getrocknet und zwar im Sommer an der Sonne, im Winter in der Nähe des Ofens oder in einem Trockenkasten. Dies geschieht zu dem Zwecke, um die Gelatine etwas mehr zu erweichen, so dass sie die nur lose adhärirenden Farbtheilchen durch oberflächliche Schmelzung und nachheriges Trocknen gleichsam in sich einschliesst und festhält. Man möge sich hüten, die Temperatur übermässig zu erhöhen (Maximum 60 Grad C.), da sonst die Gelatineschicht vom Bogen abfliessen würde. Nach dem vollständigen Trocknen werden die Copien in kaltes Wasser getaucht und wenn sie sich darin flach gelegt haben, auf eine ebene Unterlage gebracht und mit einem nassen, weichen Schwamme von der überflüssigen Farbe befreit. Treten bei dieser Operation die Linien rein und gleichmässig gefärbt vom weissen Grunde hervor, so wird das Bild zum Trocknen aufgehängt und kann als vollendet betrachtet werden. Sollte aber stellenweise die Farbe nicht adhärirt haben, oder überhaupt ungleichmässig aufgetragen erscheinen, oder endlich die Farbe überhaupt zu wenig adhärirt haben, so kann die Operation des Einstaubens wiederholt werden und zwar so oft, bis das erhaltene Resultat ein befriedigendes geworden. Bei einigen Farben, besonders bei solchen, welche wenig Neigung haben, an die Gelatine zu adhäriren, wird man immer genöthigt sein, die Einstauboperation zu wiederholen.

Ursachen des schlechten Anhaftens der Farbe können sein:

1. Beschaffenheit der Farbe, wie bereits oben bemerkt wurde.
2. Uebercopirung bei nicht ganz oder nur theilweise undurchsichtigen Linien der Originalzeichnung.
3. Aelteres Papier, bei welchem durch schon eingeleitete Reduction des Chromsalzes die Gelatine etwas unlöslich geworden ist.
4. Ungleiche Leimung des Papieres, wodurch stellenweise durch Einsaugung der Gelatine in den Papierstoff oberflächlich die Schicht etwas dünner geworden ist.

Gegen den ersten und vierten Fehler hilft öftere Wiederholung der Einstauboperation, gegen den zweiten und dritten dasselbe, jedoch mit Erhöhung der Wassertemperatur bis 40 Grad, 50, ja sogar 60 Grad C.

Sollte man nicht Zeit haben, die Bilder an einem und demselben Tage zu copiren und zu entwickeln, so kann letztere Operation auf beliebig lange Zeit hinausgeschoben werden, nur müssen die Bilder im

kalten Wasser vollständig vom löslichen Chromsalze befreit und dann getrocknet aufbewahrt werden.

Zum Einstauben können alle jene Farben benutzt werden, welche auf die Gelatine keine gerbende Wirkung ausüben und lichtbeständig sind. Für schwarze Strichzeichnungen ist der gewöhnliche Flammenruss die geeignetste Farbe. Derselbe kann aber auch durch fein gepulverte Holzkohle ersetzt werden. Auch andere Farben hat man mit recht gutem Erfolge verwendet, so z. B. Graphit, Ultramarinblau, Ultramaringrün, Sepia, Zinnober, Gold- und Silberbronce. Weisse Staubfarben eignen sich weniger zum Einstauben auf schwarzem Grunde, da sie zu wenig decken und die Zeichnung statt weiss nur grau erscheint.

(Ein Uebelstand der Anthracotypie liegt darin, dass die gelatinirten Papiere sich von selbst nach dem Trocknen aufrollen und sehr schwer flach gelegt werden können; dieser Umstand ist so störend, dass man andere Lichtpausmethoden in der Praxis vorzieht.)

VI. Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin.

Colonel de St. Florent theilt im Bulletin de la Soc. franç. 1886, S. 182 [1]) ein Lichtpausverfahren mit, um Zeichnungen mit schwarzen Linien auf weissem Grunde zu erhalten, welches sehr ähnlich der Anthracotypie ist. Man lässt Albumin-Papier auf Kaliumchromatlösung (1 : 10) sensibilisiren (durch Schwimmen auf der Rückseite), belichtet unter einer Zeichnung, wäscht mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser, wodurch die nicht vom Licht getroffenen Stellen klebrig werden und ein aufgestaubtes Farbenpulver festhalten. Fixirt wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), wodurch die Chromsalze entfernt und das vom Licht nicht veränderte Albumin coagulirt wird.

1) S. auch Phot. Wochenbl. 1886. S. 363.

NEUNUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

ITTERHEIM'S NEGROGRAPHISCHES LICHTPAUS-VERFAHREN.

Im Jahre 1880 liess L. von Itterheim ein originelles Lichtpausverfahren mittels Chromgummi patentiren, welches schwarze Linien in fetter Schwärze auf Papier gibt und zwar werden nach einer Zeichnung direct positive Copien erhalten.

Das Princip der Negrographie sowie die Darstellungsmethode ist aus der Patentbeschreibung (deutsches Reichspatent Nr. 10443 vom 24. Februar 1880) deutlich ersichtlich.

Für dieses Verfahren wird ein Papier gewonnen, welches mit Gummi und Kaliumbichromat präparirt ist. Dasselbe wird unter der zu copirenden Pause in ähnlicher Weise belichtet, wie bei dem bekannten Lichtpausverfahren, und hierauf in ähnlicher Weise zur Entwickelung in Wasser gelegt.

Durch das Waschen der Lichtpause im Wasser wird von den vor der Lichteinwirkung geschützt gewesenen Stellen das lichtempfindliche Präparat entfernt, und an diesen Stellen das Papier blossgelegt und zur Aufnahme von fetter Schwärze oder fetter Farbe geeignet gemacht.

Wenn daher jetzt die ganze Fläche mit einer fetten Schwärze oder fetten Farbe bestrichen, und das Papier hierauf in einem schwach gesäuerten Bade gewaschen wird, so bleibt die fette Schwärze oder fette Farbe nur an den früher blossgelegten Stellen haften, während die übrigen geschwärzten Stellen sammt den daselbst befindlichen von der Lichteinwirkung veränderten Substanzen reingewaschen werden.

Erfinder hat ermittelt, dass man nach dem oben erwähnten neuen Verfahren gute Resultate erhält, wenn man in der jetzt zu beschreibenden Art und Weise vorgeht.

Es wird ein gut geleimtes, glattes Zeichenpapier im dunkeln Raume mit einer Lösung, bestehend aus 25 Theilen gutem reinen arabischen Gummi, 100 Theilen gutem destillirten Wasser, 7 Theilen doppeltchromsaurem Kali und 1 Theil absolutem Alkohol bestrichen, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Solch präparirtes Papier hält sich, am kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt, für längere Zeit brauchbar.

Zur Anfertigung von Copien verfährt man folgendermassen:

Man nimmt ein Stück dieses präparirten Papieres, in der Grösse des zu reproducirenden Planes (dieser Plan muss eine auf weissem Paus-Papier mit kräftigen, vollkommen undurchsichtigen Linien erstellte Pause sein), legt dieses in einen photographischen Copirrahmen derart, dass die Pause mit der rechten Seite auf dem Glase, und auf jener das lichtempfindliche Papier zu liegen kommt, presst dies beides zusammen, und belichtet im Zimmer bei gedämpftem Lichte ca. 5 bis 10 Minuten die Zeichnung (zur Beurtheilung bedient man sich am besten des Dr. Vogel'schen Photometers, oder des von dem Erfinder verbesserten Photometers [1]). Man nimmt sodann das präparirte Papier aus dem Rahmen, bringt es in eine Tasse mit reinem, nicht zu kaltem Wasser, und spült das Blatt gut ab, nimmt es, sobald sich die Linien der Zeichnung tief reliefartig zeichnen, aus dem Bade, trocknet mit Fliess-Papier die Zeichnung ab und lässt dann das Blatt vollkommen austrocknen. Sobald das Blatt vollkommen trocken ist, wird dasselbe mit einer Schwärze, bestehend aus 5 Theilen ordinärem Schellack, 100 Theilen absolutem Alkohol und 15 Theilen äusserst fein zerriebener Rebenschwärze mittels eines Schwammes eingeschwärzt und zum Abwaschen in ein Bad, enthaltend 2—3 Proc. Schwefelsäure, gebracht; in diesem bleibt das Bild so lange liegen, bis sich die Schwärze mittels einer Bürste leicht herunterbürsten lässt. Es treten sodann alle Linien der Zeichnung schwarz auf weissem Grunde hervor, und das gewonnene Bild erhält vollkommen das Aussehen einer guten Autographie, nur mit dem Unterschiede, dass die Zeichnung nach keiner Seite verzogen, sondern vollkommen dem Originale gleich ist.

Patent-Ansprüche:

1. Ein Verfahren zur Gewinnung von Lichtpausen in fetter Schwärze oder fetter Farbe, bestehend darin, das lichtempfindliche Papier nach dem Belichten zuerst in Wasser auszuwaschen, hierauf mit fetter Schwärze oder fetter Farbe zu bestreichen und schliesslich in einem gesäuerten Bade reinzuwaschen.

---

1) Gelatinefolien in Chromat getränkt. Man copire bis selbe 14 Grad zeigen.

2. Die zur Präparirung des Papieres benutzte Lösung, bestehend aus arabischem Gummi, destillirtem Wasser und Kaliumbichromat.
3. Die zur Schwärzung des Papieres benutzte Schwärze, bestehend aus Schellack, Alkohol und Rebenschwärze.

(Dieses Verfahren liefert sehr schöne und haltbare Lichtpausen, welche leicht in beliebiger Grösse hergestellt werden können, einen ganz reinweissen Grund geben; die Papiere rollen sich nicht von selbst auf, wie die Anthracotypien. Die Negrographie wird gegenwärtig nur von dem Patentinhaber in Wien ausgeübt.)

VIERZIGSTES CAPITEL.

DIE PLATINOTYPIE.

Die Platinotypie oder der Platindruck beruht auf der Reduction des Ferridoxalates oder seiner Doppelsalze im Lichte zu Ferrooxalat und der Fähigkeit dieses Ferrooxalates bei Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat Platinsalze zu Platinschwarz zu reduciren. Am leichtesten gelingt dies mit Kaliumplatinchlorür:

$$6\,(C_2\,O_4\,Fe) + 3\,(K_2\,Pt\,Cl_4) = 3\,Pt + 2\,(C_2\,O_4)_3\,Fe_2 + Fe_2\,Cl_6 + 6\,KCl$$

Ferrooxalat Kaliumplatinchlorür Platin Ferridoxalat Ferrichlorid Chlorkalium.

Die Platinotypie wurde im Jahre 1873 von William Willis erfunden und unter dem Namen „photochemischer Druck“ am 5. Juni 1873 in England patentirt (Nr. 2011). Er beschrieb sein Verfahren in der Weise, dass er Papier, Holz etc. mit einer Mischung von Ferrioxalat oder -Tartrat mit Platin-, Iridium-[1]) oder Goldsalzen überzog und nach dem Belichten unter einem Negative in Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat getaucht wurde, worin sich das Bild entwickelt. Als Platinsalz verwendete er Kaliumplatinchlorür oder -Chlorid oder auch Platinbromid.

In einem Verbesserungspatent vom 12. Juli 1878 (Nr. 2800) ergänzte Willis seine Methode darin, dass er Papier mit 15 Theilen Kaliumplatinchlorür, 70 Theilen Ferridoxalat, etwas Oxalsäure und Bleichlorid (oder Iridium- und Quecksilbersalzen) präparirte und zum Entwickeln der belichteten Papiere eine Mischung von Kaliumoxalat mit Kaliumplatinchlorür verwendete.

In seinem späteren Patent vom 15. März 1880 (Nr. 1117), liess Willis alle diese Zusätze von Bleisalzen etc. zu der empfindlichen Schicht weg; er vermehrte den Gehalt der empfindlichen Eisen-Platin-

1) Nach Pizzighelli und Hübl geben Iridiumsalze bei diesem Process kein Bild, dagegen geben Palladiumsalze hübsche braune Bilder.

mischung an Platinsalz und umging dadurch die Beimengung dieses Salzes in die Entwickelungsflüssigkeit; er erwähnte ferner, dass als Entwickelungsflüssigkeit nicht nur Kaliumoxalat, sondern auch weinsaures, citronensaures, essigsaures und phosphorsaures Natrium oder Kalium etc. benutzt werden können. (Pizzighelli und Hübl machten hierüber weitere Studien[2]).

Nach dem Platinotypprocess wurden in London unter der Mitwirkung des Erfinders sehr schöne Photographien hergestellt, ohne dass ein sicheres Verfahren zur Herstellung solcher Bilder allgemein bekannt gewesen war.

Dr. Koninck[3]) hat ein dem Verfahren Willis ähnliches angegeben, in welchem an Stelle des Platinchlorürs, Platinchlorid verwendet erscheint. Dr. Koninck konnte nach seinen Aussagen jedoch nur graue Bilder erhalten, welche Erscheinung darin ihren Grund hat, dass das Platinchlorid stets stark sauer ist, eine Eigenschaft, welche einen vollständigen Reductionsprocess verhindert.

Diese Behauptung wird auch durch die weitere Bemerkung Koninck's bestätigt, dass bei Anwendung einer mit Aetznatron alkalisch gemachten Seignettesalzlösung bessere Resultate erzielt werden.

In analoger Weise wurde 1880 auch von Roppe[4]) versucht, in Willis' Platinverfahren das wenig bekannte Kaliumplatinchlorür durch das leichter zu beschaffende Platinchlorid oder dessen Natriumdoppelsalzes zu ersetzen, um hierdurch dieses Verfahren auch weiteren Kreisen leichter zugänglich zu machen.

Roppe fügte, ebenso wie Willis in seinem zweiten Verfahren, der Entwickelungslösung eines der früher erwähnten Platinsalze hinzu. Dieser Operationsmodus hat aber den bedeutenden Nachtheil, dass besonders bei platinarmen Entwickelungsbädern das gebildete Eisenoxydulsalz früher aufgelöst wird, ehe es noch die vollständige Reductionsarbeit geleistet hat, dass es daher schwierig ist, den Bildern genügende Kraft zu geben.

Erst durch die von der Wiener photographischen Gesellschaft preisgekrönte Arbeit von J. Pizzighelli und Baron Hübl, welche im

---

2) Es wirken ausser den oben genannten Salzen borsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Alkalien, sowie kaustische Alkalien oder Alkalicarbonate als starke Entwickler, weil sie aus dem im Lichte gebildeten Ferrooxalat das kräftig reducirende Eisenoxydul ausscheiden. (Die Platinotypie, 1883. S. 28.)

3) Phot. Mittheil. Bd. 16, S. 73.

4) Phot. Correspondenz 1880. S. 38. Aus dem Bull. de l'Assoc. Belge de Phot. Bd. 6, S. 302.

Jahre 1882 erschien[5]), wurde das Verfahren genau veröffentlicht, wobei das Willis'sche Princip festgehalten wurde, dass das Platinotyp-Papier mit Ferridoxalat und Kaliumplatinchlorür präparirt und nach erfolgter Belichtung mittels Kaliumoxalat entwickelt wurde. Durch Anwendung von Doppelsalzen des Ferridoxalates hatten die Autoren damals keine guten Resultate erzielt (a. a. O. S. 25). Im Jahre 1887[6]) fand aber Pizzighelli die Bedingungen, in welchen Doppelsalze des Ferridoxalats bei der Präparation des Platinotyp-Papieres gute Dienste leisten und bemerkte, dass durch Beimengung von Natriumoxalat etc. in die empfindliche Schicht die reducirende Kraft des im Lichte entstandenen Ferrooxalates derartig gesteigert wird, dass bei weiterer Anwendung einer Entwickelungsflüssigkeit ein schwarzes Platinbild entsteht.

Pizzighelli und Hübl[7]) prüften die Lichtempfindlichkeit einiger Eisensalze beim Platinotypprocess:

„Lösungen von organischen Eisensalzen[8]) wurden mit der gleichen Menge Kaliumplatinchlorür versetzt, auf Papier aufgetragen und Streifen hiervon nach dem Trocknen gleich lange unter einer Papierscala insolirt. Bei der darauf folgenden Entwickelung mit einer heissen Kaliumoxalatlösung zeigte sich, dass

1. die Schwärzung des mit Ferridoxalat präparirten Streifens bei weitem intensiver und
2. auch die Empfindlichkeit desselben bedeutend grösser war als jene der mit den Tartraten und Citraten präparirten Streifen."

„Versuche mit dem Acetat und dem Formiat ergaben, dass ersteres nur sehr wenig empfindlich ist, und dass letzteres schon nach kurzer Zeit und im Dunkeln die Reduction des Platinsalzes veranlasst. Die Doppelsalze des Ferridoxalates besitzen den grossen Vorzug, dass sie sich leicht in schön krystallisirter Form darstellen lassen, eine Eigenschaft, die dem Ferridoxalat gänzlich abgeht. Es war daher von Wichtigkeit, diese Salze bezüglich ihrer Brauchbarkeit für den Platineisenprocess einer Prüfnng zu unterziehen. Die Anwendung des Kaliumsalzes ist wegen seiner ungenügenden Löslichkeit ausgeschlossen. Doch auch das Natrium- und Ammoniumsalz, über deren Zusammensetzung, namentlich bezüglich ihres Krystallwassergehaltes, die von Dr. Eder durchgeführten Arbeiten (s. S. 180) völlige Klarheit verschafft haben, entsprechen nicht den an sie gestellten Anforderungen, da die mit diesen

5) Pizzighelli und Hübl, die Platinotypie. 2. Aufl. 1883.

6) Phot. Corresp. 1887 u. 1888. — Eder's „Jahrbuch für Photographie f. 1888."

7) Die Platinotypie. 1883. S. 26.

8) Die Concentration der Lösungen wurde derartig gewählt, dass nach der Belichtung auf je ein Molekül Platinchlorür zwei Moleküle Eisenoxydulsalz kamen.

Salzen präparirten Papiere eine geringere Empfindlichkeit besitzen und die damit hergestellten Bilder sich durch ungenügende Intensität und Tiefe der Schatten unvortheilhaft von jenen Bildern unterscheiden, die mittels Ferridoxalat dargestellt waren."

I. Platinotypie mittels Hervorrufung.

Wir folgen bei der Beschreibung dieser Methode dem Werke von Pizzighelli und Hübl (die Platinotypie, 2. Aufl. 1883), und fügen die von anderer Seite gemachten Verbesserungen an den passenden Stellen ein.

1. Wahl und Vorpräparation des Papieres.

Man wähle ein starkes Papier, welches hinreichend widerstandsfähig ist und kräftigere Copien gibt, als dünnes Papier.

Je nach der Beschaffenheit der zu copirenden Bilder wird man Papier von glatter oder von rauher Oberfläche wählen. Bilder, bei welchen es hauptsächlich auf die Wiedergabe selbst der feinsten Details ankommt, wie kleinere Porträte, erfordern ein glattes Papier; solche hingegen, bei welchen der Gesammteindruck massgebend ist oder welche mit Kreide oder Farbe weiter ausgeführt werden sollen, wie Landschaften, Reproductionen von Gemälden, Vergrösserungen etc. werden auf rauhem Papiere zu copiren sein.

Das rauhe Papier muss eine filzartige, nicht etwa körnige Oberfläche wie manche Sorten Zeichenpapier haben [9]).

Schliesslich ist noch zu berücksichtigen, dass zahlreiche im Handel vorkommende Papiere mit Ultramarin gebläut sind; derartige Papiere werden beim Behandeln mit Salzsäure gelblich. — Das zu verwendende Papier ist daher auch in dieser Richtung zu prüfen. Am zweckmässigsten sind Papiere, die mit Cobaltblau (Smalte) gebläut sind.

Das käufliche Papier muss vor der Sensibilisirung einer Vorpräparation mit Gelatine-, Arrow-root- oder Algeïnelösung unterzogen werden. Diese Vorpräparation wird zu dem Zwecke unternommen, um die Poren des Papieres theilweise zu füllen, so dass die Sensibilisirungslösung nicht zu sehr in die Papiermasse sinken kann. Ganz dürfen die Poren nicht geschlossen werden, da sonst die lediglich aus Platin im feinst vertheilten Zustande bestehenden Bilder zu sehr auf der Oberfläche des Papieres liegen und beim Entwickeln leicht abgeschwemmt werden würden. Aus diesem Grunde kann z. B. Albumin-Papier mit coagulirter Schicht oder stark gelatinirtes Papier nicht verwendet werden.

---

9) Derartige Papiere werden gegenwärtig von der Fabrik photographischer Rohpapiere in Rives speciell für den Platindruck erzeugt.

Gelatine-Papiere geben mehr bläulichschwarze, Arrow-root-Papiere mehr braunschwarze Töne; dieser Farbenunterschied tritt bei glatten Papieren mehr hervor als bei rauhen.

a) Die Gelatinelösung.

Gelatine[10]), und zwar 10 g, wird in 800 ccm Wasser ca. eine halbe Stunde aufweichen gelassen, hierauf das Wasser in eine reine Porzellanschale (oder in ein sehr gut emaillirtes eisernes Gefäss) abgegossen und darin bis ca. 60 Grad C. erwärmt; man fügt dann dem gewärmten Wasser die Gelatine bei, und wenn diese sich gelöst hat, noch 3 g Alaun[11]) und 200 ccm Alkohol[12]). Diese Lösung, welche in einem gut erwärmten Locale (18 Grad C.) nicht erstarrt, wird in eine Porzellan- oder Papiermachétasse, welche etwas grösser ist, als das zu präparirende Papierformat, durch ein reines Tuch colirt; als Regel möge man beachten, dass die Lösung wenigstens 3 cm hoch den Boden der Tasse bedecken muss, sonst ist das Eintauchen des Papieres mit Schwierigkeiten verbunden.

b) Die Arrow-root-Lösnng.

10 g Arrow-root werden mit etwas Wasser in einer Reibschale verrieben und langsam, unter Umrühren, in 800 ccm siedendes Wasser gegossen; nach einigen Wallungen der Flüssigkeit wird das Kochgefäss vom Feuer genommen und dem nun gebildeten dünnen Kleister noch 200 g Alkohol zugefügt. Schliesslich wird die Lösung in eine Tasse geseiht.

2. Eigentliche Vorpräparation von Papier, Leinwand etc.

Diese ist für beide Lösungen vollkommen identisch. Die Bogen werden einzeln mit der zur Bilderzeugung bestimmten Seite nach abwärts, bei einem der schmäleren Ränder beginnend, allmählich in die Lösung getaucht und sobald mit einem Pinsel etwaige Luftblasen, welche am Papiere haften, entfernt wurden, langsam wieder herausgezogen, hierauf in verkehrter Lage wieder in die Lösung gebracht. Durch sanftes Schütteln der Tasse sorgt man dafür, dass der Bogen immer untertauche. Nach ca. 2—3 Minuten Badens wird das Papier an zwei Ecken gefasst, mit einem raschen Zuge aus der Lösung gezogen und mittels Klammern an Schnüre oder mittels Heftnägeln an Holz-

10) Jede gute Lichtdruck- oder Emulsionsgelatine ist hierzu verwendbar.

11) Der Zusatz von Alaun macht die Gelatine nach dem Trocknen unlöslich und daher widerstandsfähiger gegen die heisse Entwickelungslösung.

12) Der Zusatz von Alkohol ist zur Vermeidung der sonst in grosser Anzahl sich bildenden Luftblasen unbedingt nothwendig.

leisten zum Trocknen aufgehängt. Etwaige Luftblasen, welche sich auf der Rückseite festgesetzt haben, brauchen nicht berücksichtigt zu werden; solche auf der Vorderseite des Papieres können mit der Fingerspitze entfernt werden.

Das Trocknen des Papieres muss in einem gut erwärmten Locale vorgenommen werden; die Temperatur muss eine derartige sein, dass die Gelatinelösung abtropfen und nicht etwa am unteren Rande der Bogen zu einem Wulst erstarren kann.

Da durch das Trocknen in verticaler Lage die untere Seite der Bogen immer mehr Gelatine enthalten wird, als die obere, muss die eben beschriebene Manipulation wiederholt werden; die Bogen werden, wie erklärlich, nach der zweiten Gelatinirung in verkehrter Lage zum Trocknen aufgehängt.

Das Vorpräpariren der Bogen geht sehr rasch von statten; sorgt man für ein rasches Trocknen derselben (im Winter in der Nähe des Ofens, im Sommer an der Sonne), so kann man 15—20 Minuten nach der ersten Gelatinirung schon die zweite vornehmen.

Die vollkommen trockenen Papiere werden zum Gebrauche, vor Staub und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt; sie sind unbegrenzt haltbar und können daher in Vorrath präparirt werden.

Leinwand oder andere Gewebe werden ebenso wie Papier behandelt; um sie glatt zu erhalten empfiehlt es sich, dieselben nach dem zweiten Gelatiniren mit Heftnägeln auf Rahmen zu spannen. Bei kleineren Stücken kann man die beim Trocknen entstehenden Falten auch durch nachträgliches Satiniren zwischen zwei Cartonbogen leicht beseitigen.

Für jene Amateure und Fachphotographen, welche sich das Platin-Papier selbst bereiten, dürfte die von Herrn E. Vogel jr. 1887 beschriebene Methode[13]) der Verwendung von Arrow-root anstatt der gebräuchlichen Gelatine zur Herstellung von obigem Papier von Interesse sein.

Nach Angabe des Autors übertreffen die auf Arrow-root-Papier erzeugten Platinbilder, was wärmeren Ton und Intensität anbelangt, bei weitem die auf Gelatine hergestellten und ist die Präparation der ersteren viel leichter und billiger, als die der letzteren.

Behufs Herstellung des erwähnten Papieres befestigt man den zu präparirenden Bogen Rohpapier (starkes maschinenrauhes Steinbach-Papier[14]), da auf glattem Papier das gleichmässige Vertheilen der Sensibilisirungslösung schwierig ist) mit Reissnägeln auf einem Reissbrett oder ebenem Tisch und streicht die Arrow-root-Lösung mittels eines weichen Borstenpinsels gleichmässig auf. Die Arrow-root-Lösung wird nach

13) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 388. — Phot. Mitth. 1887.

14) Zu beziehen von Gustav Werner in Berlin, Oranienstrasse 183, pro Quadratmeter zu 30 Pfg.

dem Recepte von Herrn Hauptmann Pizzighelli hergestellt, jedoch ohne Zusatz von Alkohol, so zwar, dass man 10 g Arrow-root in einer Reibschale mit etwas Wasser anreibt und dann unter stetem Umrühren allmählich in 800 ccm siedendes Wasser giesst. Nach einigen Wallungen wird die Lösung vom Feuer genommen und durch Leinwand filtrirt.

Sobald nach dem Auftragen vorbenannter Lösung die Feuchtigkeit verschwunden ist, wird der Bogen mittels Klammern zum Trocknen aufgehängt.

Die Sensibilisirung erfolgt sodann nach der von Pizzighelli beschriebenen Weise.

3. Sensibilisiren des Papieres.

Das Sensibilisiren des Papieres erfolgt am besten bei gedämpftem Tageslicht, etwa im Hintergrunde eines Zimmers bei herabgelassenen Vorhängen.

4. Darstellung des Kaliumplatinchlorür.

Man reducirt Platinchlorid mittels schwefeliger Säure zu Chlorür. 50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, durch ein Wasserbad auf ca. 100 Grad C. erwärmt, und ein lebhafter Strom von gasförmiger, gewaschener, schwefeliger Säure durch dieselbe geleitet. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit roth zu werden beginnt, es ist dies ein Zeichen, dass das Platinchlorid schon zum grössten Theile in das Chlorür umgewandelt ist.

Von Zeit zu Zeit wird mittels eines Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit herausgehoben und geprüft, ob derselbe mit einer Chlorammoniumlösung noch jenen gelben, für Platinchlorid charakteristischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervorbringt.

Diese Prüfung wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man auf ein Uhrglas zunächst einen Tropfen der Salmiaklösung bringt, und dann mit dem Tropfen der Platinlösung vereint. Aus der relativen Menge des entstehenden Niederschlages kann man in dieser Weise sehr leicht den Verlauf der Reduction verfolgen. Bemerkt man nur mehr eine geringe Bildung von Ammoniumplatinchlorid, so mässigt man den Gasstrom, um das Ende der Reaction nicht zu überstürzen.

Ist endlich jener Moment eingetreten, in dem kein Niederschlag mehr entsteht, und sich ein solcher auch durch Reiben des Uhrglases mit dem Glasstabe nicht hervorbringen lässt, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da jetzt die Umwandlung des Chlorides vollendet ist, und jedes weitere Einleiten von schwefeliger Säure schädlich wird, indem es mit einem Verlust an Platin gleichbedeutend ist. Bei zu langer Einwirkung des Gases entsteht nämlich aus dem Chlorür Planinosulfit, ein durch organische Eisenoxydulsalze nicht reducirbares Platinsalz.

Würde man aber den Gasstrom zu früh unterbrechen, so wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid enthalten, welches sich beim nachherigen Versetzen der Platinlösung mit Chlorkalium als unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde.

Die Reduction der Platinchloridlösung mittels schwefeliger Säure erfordert somit, besonders zum Schlusse der Operation, die vollste Aufmerksamkeit. Die in dieser Weise erhaltene Lösung besteht aus einem Gemisch von Platinchlorür, Schwefelsäure und freier Salzsäure.

Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie nach dem Erkalten in eine Porcellanschale gegossen und eine heisse Lösung von 25 g Chlorkalium [15]) in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugefügt. Das Kaliumplatinchlorür scheidet sich hierbei in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt erkalten, sammelt nach 24 Stunden den Krystallbrei auf einem Filter, seiht die Mutterlauge ab, wäscht zunächst mit sehr wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis derselbe nach dem Abfliessen nicht mehr sauer reagirt.

Das gewaschene Krystallmehl wird auf Filtrir-Papier ausgebreitet und bei Lichtabschluss dem Trocknen überlassen. Letztere Vorsichtsmassregel erscheint aus dem Grunde geboten, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte sehr leicht eine Reduction erleidet.

Das in der Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisirungsflüssigkeit geeignet; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren ist ganz unnütz.

Befolgt man genau die hier gegebenen Verhältnisse, so erhält man je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2\,HCl + 6\,H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes, also eine Ausbeute von ca. 93 Proc. der theoretischen Menge.

Die Mutterlauge beutet man nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür aus, sondern arbeitet dieselbe gemeinschaftlich mit den anderen Platinrückständen auf.

Bezieht man das Kaliumplatinchlorür käuflich, so ist dasselbe auf seine Reinheit in zweifacher Richtung zu prüfen:

1. muss 1 Theil des Salzes in ca. 6 Theilen kaltem Wasser vollkommen löslich sein, und
2. darf die so hergestellte Lösung keine saure Reaction besitzen.

Das Kaliumplatinchlorür sowie seine wässerige Lösung ist vollkommen licht- und luftbeständig und erfordert daher beim Aufbewahren keinerlei Vorsichtsmassregeln.

---

15) Der absichtlich gewählte Ueberschuss an Chlorkalium bezweckt ein möglichst vollständiges Abscheiden des Doppelsalzes.

Für die Erzeugung von Platinotypien bereitet man eine Lösung von 1 Theil des Salzes in 6 Theilen destillirtem Wasser, welche stets in Vorrath gehalten werden kann. Wir bezeichnen diese Lösung als Normalplatinlösung.

5. Darstellung der Ferridoxalatlösung.

Die Darstellung dieser Lösung zerfällt in folgende Operationen:

1. die Herstellung des Eisenhydroxydes;
2. Lösen desselben in Oxalsäure;
3. Bestimmen des Eisen- und Oxalsäuregehaltes;
4. Verdünnen und Ansäuern der Lösung.

Die Darstellung des Eisenhydroxydes ist allgemein bekannt, doch wollen wir der Vollständigkeit halber dieselbe kurz anführen. 500 g Eisenchlorid werden in 5—6 Liter Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmus-Papier deutlich alkalisch reagirt. Es werden hierzu ca. 250 g Aetznatron nöthig sein.

Der Niederschlag wird durch Decantiren so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaction mehr annimmt, dann auf ein Tuch gebracht und durch Abpressen von dem grössten Theile des Wassers befreit.

Das so erhaltene Eisenhydroxyd von breiartiger Consistenz wird mit ca. 200 g fester krystallisirter Oxalsäure gemischt und die Mischung einige Tage, bei Lichtabschluss und einer Temperatur von höchstens 30 Grad C., sich selbst überlassen, wobei die Bildung des Ferridoxalates vor sich geht.

Diesen Process durch Digeriren bei höherer Temperatur zu unterstützen, möchten wir entschieden abrathen, da (nach Eder und Valentin) schon bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60 Grad eine theilweise Reduction zu Ferrooxalat stattfindet. Die anfängliche Farbe der Lösung ist rein grün; bei fortgesetztem Digeriren wird sie gelblichgrün und zum Schlusse grünlichbraun.

Ist dieser Moment eingetreten, so filtrirt man den ungelöst gebliebenen Eisenoxydrest ab und unterwirft die Flüssigkeit einer quantitativen chemischen Analyse [16]).

---

16) Man misst zu diesem Zwecke einige Cubikcentimeter der Lösung ab, bestimmt die Oxalsäure mass-analytisch mittels Kaliumpermanganat und in derselben Flüssigkeit nach erfolgter Reduction durch Zink, in gleicher Weise das Eisen. Man kann auch — und zwar erscheint dies zweckmässiger — das Eisen in einer besonderen Partie der Flüssigkeit gewichts-analytisch bestimmen, indem man eindampft, glüht, mittels salpetersaurem Ammon einäschert und das zurückbleibende Eisenoxyd wägt.

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferridoxalat, sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Ueberschuss an Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird nun mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass in je 100 ccm 20 g Ferridoxalat [$Fe_2(C_2O_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch so viel feste, krystallisirte Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der schon in Lösung befindlichen freien Säure, 6—8 Proc. des Ferridoxalates beträgt. (Normal-Eisenlösung.)

Eine käuflich bezogene Eisenlösung ist in folgender Weise auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen: Mit einer Lösung von Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) darf sich die Lösung nicht blau färben; ferner darf sich die Lösung, mit der 10fachen Menge Wasser gekocht und verdünnt, nicht trüben. Durch erstere Reaction erfährt man die Abwesenheit von Ferrosalzen, durch letztere jene basischer Ferridoxalate.

Für gewisse Zwecke ist ein Zusatz von Kaliumchlorat in die Sensibilisirungslösung günstig[17]), man thut am besten, eine mit Chlorat versetzte Eisenlösung für den jeweiligen Gebrauch aufzubewahren. Man stellt dieselbe dar, indem man eine abgemessene Menge der normalen Eisenlösung mit so viel Kaliumchlorat versetzt, dass auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,4 g des Salzes kommen. (Normal-Chlorat-Eisenlösung.)

Beide Eisenlösungen müssen unter vollkommenem Abschluss des Lichtes aufbewahrt werden.

6. Darstellung der Sensibilisirungslösung.

Die Sensibilisirungsflüssigkeit stellt man durch Mischen der Platin- und Eisenlösungen, sowie durch eventuelles Verdünnen mit Wasser dar.

Pizzighelli und Hübl bezeichnen als normale Präparationslösung folgendes Verhältniss:

	I.	II.	III.	IV.
Platinlösung	24	24	24	24 ccm
Eisenlösung	22	18	14	— „
Destillirtes Wasser . .	4	4	4	4 „
Chlorat-Eisenlösung . .	—	4	8	22 „

I. Arbeitet sehr weich mit tiefen Schwärzen. II. Dient, um den Bildern etwas mehr Brillanz zu verleihen. III. Gibt Copien, die dem Charakter der Silberbilder entsprechen. IV. Für sehr flaue Negative, Reproductionen, Stiche etc.

---

17) Oxidirende Substanzen, wie Kaliumchlorat, führen theilweise das Platinchlorür in Chlorid über, welches härtere Bilder erzeugt; schon ein minimaler Gehalt von 0,01 Proc. Kaliumchlorat übt einen Einfluss aus.

Fordert man von den Bildern nicht vollständig schwarze Schatten, wie z. B. für Reproductionen von Bleistiftzeichnungen, so können die angegebenen Mischungen mit dem halben oder dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Hat man die Lösungen auf sehr wenig saugende Oberflächen (z. B. sehr stark geleimtes und satinirtes Papier) aufzutragen, so kann auch der Wasserzusatz in obigen Mischungen gänzlich entfallen.

Modificationen in der Zusammensetzung der Sensibilisirungslösung, behufs deren Verwendung auf nicht vorpräparirte Papiere nach Pizzighelli. (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1888. Phot. Corresp. 1887.)

Nach den im Jahre 1887 von Pizzighelli publicirten Untersuchungen kann die Vorpräparation des Papieres auch gänzlich fortfallen, wenn man zu der empfindlichen Lösung ein Verdickungsmittel beifügt, welches ein Eindringen derselben in die Papiermasse hintanhält.

Als geeignete Verdickungsmittel fand ich Arrow-root-Kleister, oder eine Lösung von Gummi arabicum, letztere gab mir bessere Resultate als ersterer.

Als gute Mischungsverhältnisse ergaben sich die folgenden:

Man stellt Lösungen her aus:

I. Arrow-root 2
Wasser 100
} auf bekannte Art zu Kleister gekocht,

oder

II. Gummi arabicum . . . 50
Wasser . . . . . 100.

Die Lösungen werden am besten vor dem Gebrauche frisch bereitet.

Zum Sensibilisiren der nicht vorpräparirten Papiere mischt man:

Arrow-root-Lösung I	4 Vol.
Sensibilisirungslösung	1 Vol., oder
Gummilösung II	1 Vol.
Sensibilisirungslösung	2 Vol.,

verreibt die Mischung in einer Reibschale, bis sie eine vollkommen homogene Masse bildet, trägt sie mit dem Borstenpinsel auf und egalisirt mit dem Vertreibpinsel. Das Trocknen vollführt man auf die oben angegebene Art.

7. Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung.

Unmittelbar vor dem Gebrauche wird der Grösse der zu sensibilisirenden Bogen entsprechend, eine der angegebenen Mischungen in einer Mensur bereitet [18]). Das Papier wird während des Aufstreichens am zweckmässigsten auf eine starke Glasplatte, welche nur unbedeutend grösser ist als das Papierformat, mittels Klammern festgehalten. Wir benutzen hierzu folgende einfache Vorrichtung:

---

18) Entsprechend der im theoretischen Theile angegebenen Quantität von Platin- und Eisensalz, welche auf die Flächeneinheit von 1000 qcm aufzutragen kommt, verwenden wir für die von uns gewählte Papiergattung (per Bogen 50/66 cm = 3300 qcm) 10 ccm eines der oben erwähnten wässerigen Gemische.

Die Glasplatte *A* (Copirrahmenplatte), deren Ecken auf $1^1/_2$—2 cm schräg abgeschnitten wurden (siehe Fig. 102), wird mittels schmaler Holzleistchen *aaaa* auf einem ebenen Reissbrett oder auf einer Tischplatte *B* in unverrückbarer Lage festgehalten. An den Ecken des Brettes *B* sind kleine Häkchen *bbbb* angeschraubt, auf welchen die mit Gummischnüren *cccc* verbundenen Holzklammern *dddd* eingehängt werden. Der zu sensibilisirende Papierbogen wird auf die Glasplatte *A* gelegt und mittels der Klammern *d*, welche in die freien über die Glasplatte vorstehenden Ecken eingreifen, gespannt gehalten; durch diese Vorrichtung bleibt er auch während des Aufstreichens gespannt, da in dem Masse, als er durch die Aufnahme der Sensibilisirungsflüssigkeit sich ausdehnt, die Gummischnüre sich zusammenziehen und die Klammern diesem Zuge folgen.

Beim Aufstreichen kleinerer Bogen oder bei Vornahme von Versuchen genügt es auch, wenn man das zu sensibilisirende Papier auf ein reines, ebenes Reissbrett (welches mit einem oft zu wechselndem Papier belegt wurde) mittels zweier Heftnägel festmacht; hierbei muss man aber vermeiden, dass letztere mit der Sensibilisirungslösung in Berührung kommen, da dieselbe sonst leicht verunreinigt werden könnte.

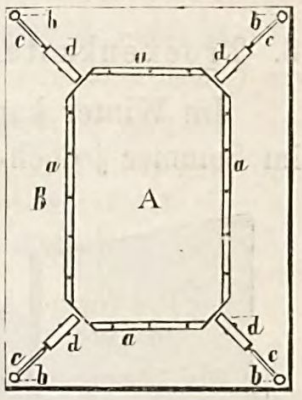


Fig. 102.

Die Platineisenlösung wird nun in ein flaches Schälchen gegossen und mittels eines Flanellbäuschchens [19]) auf das Papier gleichmässig vertheilt; man fährt in sanftem Zuge [20]) mit dem Bäuschchen so lange nach allen Richtungen hin und her, bis der Bogen gleichmässig feucht und frei von Streifen erscheint. Statt des Flanells verwenden wir zum Aufstreichen der Lösung auch mit Vortheil einen weichen in Holz gefassten Borstenpinsel; und egalisiren dann die Schicht mittels eines runden, auch in Holz gefassten Vertreibpinsels.

Der so präparirte Bogen wird mittels Klammern oder Heftnägeln im dunkeln Raume aufgehängt, und sobald die Feuchtigkeit von der Oberfläche verschwunden ist, bei mässiger Wärme (30 bis 40 Grad C.) in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten scharf getrocknet.

---

19) Dasselbe muss alle 15 Minuten gewechselt werden, weil sonst durch die schwache Lichtwirkung allmählich die Eisenlösung zersetzt wird und Flecken macht.

20) Durch stärkeres Reiben mit dem Flanell leidet, besonders beim rauhen Papier, die Homogenität der Schicht zu sehr und die fertigen Bilder erhalten in den Halbtönen ein grieseliges Aussehen.

Auf die Operation des Trocknens richte man ein besonderes Augenmerk; Fehler, die hierbei gemacht werden, können das Gelingen des Verfahrens in Frage stellen. Wird das Papier zu früh in der Wärme getrocknet, so bleibt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu sehr auf der Oberfläche des Papieres, und das Bild geht beim Entwickeln leicht herab. Bleibt das Papier hinwieder zu lange stehen, bevor es in der Wärme getrocknet wird, so sinkt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu tief in die Papiermasse, und das Bild erscheint dann flau, ohne satte Schwärzen. Als Regel kann man annehmen, dass der Trocknungsprocess, vom beendigten Aufstreichen angefangen, nicht länger als 10 Min. dauern darf.

Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduction des Eisensalzes auch bei Lichtabschluss stattfindet.

8. Trockenkasten zum Trocknen des sensibilisirten Papieres.

Im Winter kann man das Papier in der Nähe eines Ofens trocknen; im Sommer jedoch wird ein Trockenkasten unbedingt nothwendig sein.

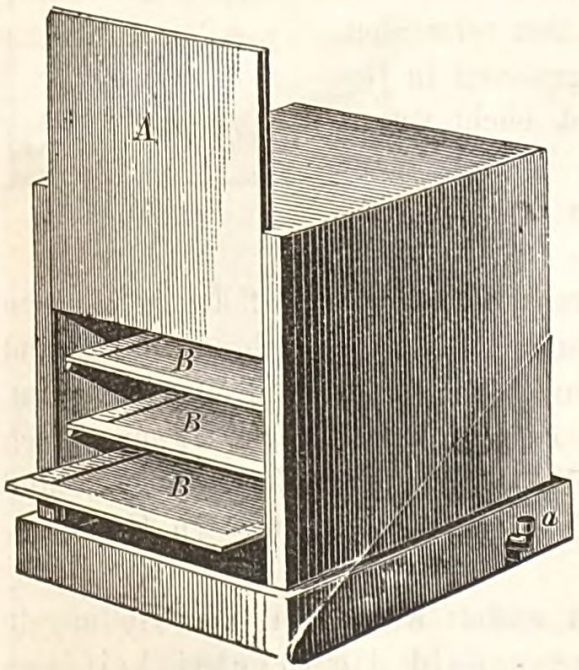


Fig. 103.

Fig. 103 zeigt einen derartigen Trockenkasten[21]). Derselbe besteht aus einem Holzgerippe, welches, mit Ausnahme des oberen Bodens, mit Pappendeckel verkleidet wird. Der obere Boden erhält einen Ueberzug von dunkler Leinwand, welcher das Licht abhalten, jedoch das Austreten der Feuchtigkeit gestatten soll. Die Thüre *A* des Kastens lässt sich in Falzen auf und ab schieben. Im Innern des Kastens befinden sich 4 bis 5 Holzrahmen *B*, welche mit Leinwand oder Organdin überspannt sind; die Grösse der Rahmen richtet sich nach dem Papierformate; die Entfernung derselben von einander beträgt ca. 10—15 cm. Die Rahmen ruhen auf beiderseits an die Wände des Kastens genagelten Latten und lassen sich schubladenartig ausziehen. Am Boden des Kastens befindet sich eine

21) Ein gewöhnlicher Trockenkasten für Lichtdruckplatten ist ebenso gut verwendbar.

Wärmeflasche *C* aus Zinkblech von der Grösse des Bodens und 5 bis 6 cm hoch. Durch ein verschliessbares Rohr *a* wird kurz vor dem Gebrauche die Wärmefläsche mit heissem Wasser gefüllt[22]), und sobald die Temperatur im Innern des Kastens 30—40 Grad C. zeigt (an einem im Innern angebrachten Thermometer abzulesen), mit dem Sensibilisiren des Papieres begonnen. Der mit der Platinlösung überzogene Papierbogen wird gleich auf dem obersten Rahmen aufgelegt; sobald der zweite Bogen sensibilisirt ist, wird der erste Bogen auf den nächst tiefer gelegenen Rahmen, der zweite an Stelle des ersten auf den obersten Rahmen gelegt. Auf diese Weise wird verfahren, bis sämmtliche Bogen auf den untersten Rahmen einfach aufeinander geschichtet zu liegen kommen. Man lässt das Papier noch durch ca. 15 Minuten in dem Kasten, und wenn man sich überzeugt hat, dass dasselbe vollkommen trocken ist, nimmt man es heraus und verwahrt es in einer Chlorcalciumbüchse.

9. Büchse zur Aufbewahrung des Papieres.

Bei trockenem Wetter kann man die für den Tagesbedarf nöthige Menge ohne Nachtheil in gewöhnlichen, cylindrischen, parallelepipedischen Blechbüchsen oder Pappschachteln aufbewahren; ebenso die copirten Bilder. Bei feuchtem Wetter jedoch ist eine Chlorcalciumbüchse unbedingt nothwendig.

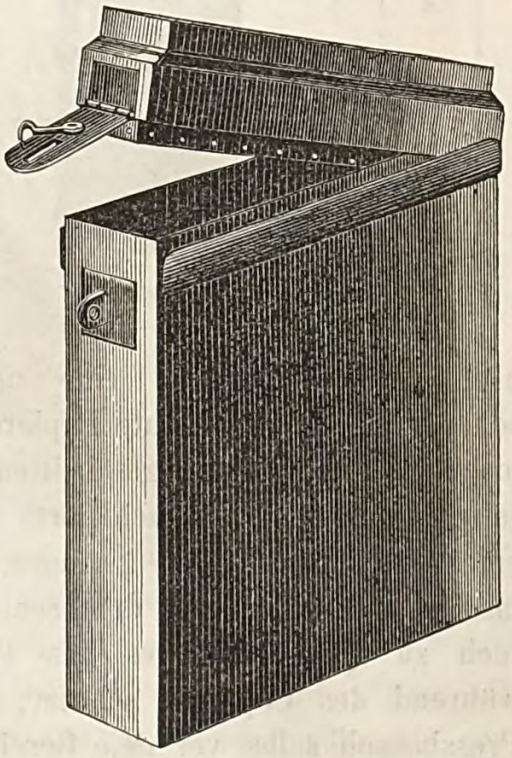


Fig. 104.

Pizzighelli und Hübl verwenden während des Copirens Büchsen von der in Fig. 104 dargestellten Form. Ihre Einrichtung stimmt so ziemlich mit jener der gewöhnlichen, cylindrischen Büchsen überein, ihr Querschnitt ist jedoch nicht kreisförmig, sondern rechteckig. Das geschnittene Papier wird hierbei flachgelegt in einem zu den Stücken passenden Umschlag von der Form einer Mappe verwahrt; die verschiedenen Papiergattungen (glatt oder rauh, weich oder hart) sind durch zwischenliegende Cartonstücke von einander getrennt und kenntlich gemacht.

22) Ein auf der entgegengesetzten Seite befindlicher Hahn gestattet das Entleeren der Wärmeflasche.

Beim Einlegen in den Copirrahmen wird der Umschlag aus der Büchse genommen, und sobald alle Rahmen beschickt wurden, wieder in die Büchse eingeschoben. Die fertigen Bilder kommen in eine ähnliche, in eine zweite Büchse passende Mappe.

Runde Trockenbüchsen sind wegen des Rollens der Papiere weniger empfehlenswerth; dieselben sind jedoch häufig im Gebrauche (Fig. 105 und 106). Der Deckel *B* der Büchse *A* besteht aus zwei Theilen; der untere Theil *C*, welcher auf die Büchse aufgesteckt wird, enthält den siebartig durchlöcherten Einsatz *a*, worin das in einem Organdinstück eingewickelte vollkommen trockene Chlorcalcium sich befindet; der obere Theil *D* dient zum Abschluss des Behälters *a*. In feuchten Localen wird es sich empfehlen, die Fugen *m n* durch darüber gestreifte Gummiringe luftdicht zu schliessen.

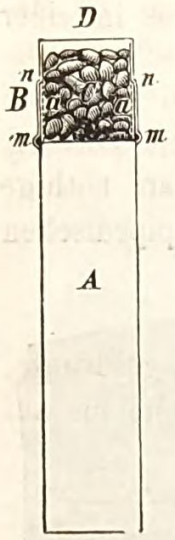


Fig. 105.

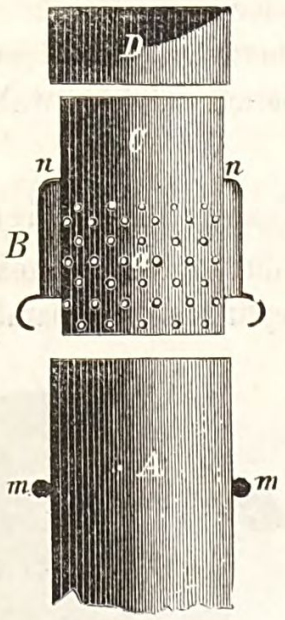


Fig. 106.

Es wird gut sein, wenn man sich von Zeit zu Zeit von der vollkommenen Trockenheit des Chlorcalciums überzeugt; sollte man ein Feuchtwerden desselben bemerken, so ersetze man es durch eine frische trockene Portion.

Das feuchte Chlorcalcium kann man leicht durch Erhitzen in einem eisernen Gefässe entwässern und hierdurch wieder brauchbar machen.

Absolute Trockenheit des Papieres sowohl vor, als während und nach dem Copiren ist eine unerlässliche Bedingung zur Erzielung schöner Copien. Feuchte Papiere geben, wahrscheinlich in Folge einer mehr oder minder vorgeschrittenen allgemeinen Reduction des Ferridsalzes, nur flaue, verschleierte Bilder. Auch ist die Empfindlichkeit eines solchen Papieres geringer. Aus diesem Grunde ist es räthlich, im Copirrahmen hinter dem sensibilisirten Papier ein Stück Kautschuktuch zu legen, welches das Papier vor atmosphärischen Einflüssen während des Copirens schützt; eventuell bei feuchter Witterung den Pressbausch selbst vor dem Beschicken des Copirrahmens in der Wärme zu trocknen.

10. Copiren der Bilder.

Das Copiren der Platinbilder erfordert eine grössere Aufmerksamkeit als jenes der Silberbilder, indem der Lichteindruck, wenn auch

deutlich, doch nur verhältnissmässig schwach sichtbar ist. Man muss sich erst an die Beurtheilung des Fortschrittes beim Copiren gewöhnen; doch wird die nöthige Erfahrung in dieser Beziehung nach einigen Versuchen bald erlangt. Die gelbe Farbe des Papieres geht durch die Wirkung des Lichtes in Braun über, welches nach längerer Exposition wieder heller (orangefarbig) wird, so dass oft die tiefsten Schatten lichter erscheinen als die dunkleren Mitteltöne.

Das Platin-Papier ist zum mindesten dreimal empfindlicher, als Silber-Papier, und diese grössere Empfindlichkeit macht sich bei trübem Wetter noch mehr geltend, als bei heiterem Himmel. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der grösseren Empfindlichkeit des Ferridoxalates für die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums liegen. Für ein gutes Porträtnegativ mittlerer Intensität brauchten wir im April bei heiterem Wetter 20—25 Minuten; für ein dünneres Negativ 15 Minuten zum Copiren. Die fertig copirten Bilder werden, wie schon oben erwähnt wurde, falls man sie nicht gleich entwickeln will in einer Chlorcalciumbüchse aufbewahrt. — Man kann sich auch mit Vortheil eines Vogel'schen Photometers bedienen, das mit sogenanntem Cyanotyp-Papier (siehe S. 221) beschickt ist.

11. Entwickelung der Bilder.

Zur Entwickelung der Bilder benöthigt man eine kalt gesättigte, mit Oxalsäure angesäuerte Lösung von Kaliumoxalat[23]), welche bis auf 80—85 Grad C. erwärmt wird. Zur Erwärmung der Lösung kann man entweder einen gläsernen Kochkolben oder ein emaillirtes Eisengefäss verwenden; dies setzt aber voraus, dass nur kleinere Bilder und in geringer Anzahl in einer Tasse durch Aufgiessen der heissen Lösung entwickelt werden sollen.

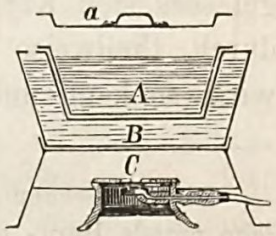


Fig. 107.

Bei Bildern von grössem Formate oder bei einer grösseren Anzahl Bilder wäre dieser Entwickelungsmodus nicht zweckmässig, da durch das Aufgiessen die Lösung sich abkühlt und daher immer von Neuem würde erwärmt werden müssen.

In letzterem Falle ist die Anwendung von flachen oder besser rinnenförmig gebogenen emaillirten Eisengefässen von der Breite der Bilder, welche in ein Wasserbad gestellt werden, vorzuziehen. Ein derartiger Entwickelungstrog ist in vorstehender Fig. 107 im Querschnitte skizzirt. *A* ist das emaillirte Gefäss, welches die Oxalatlösung enthält,

23) Auch essigsaures Natron (mit etwas Oxalsäure versetzt) oder citronensaures Natron entwickeln das Bild schön. — Der Säurezusatz bewirkt, dass sich das Papier nicht durch Eisenverbindungen gelb färbt.

a dessen Deckel aus Zinkblech, *B* ein doppelwandiges Zinkblechgefäss, welches als Wasserbad fungirt, *C* eine Gas- oder Spiritusflamme. Das Gefäss *B* wird durch ein am oberen Rande eingesetztes Röhrenstück mit heissem Wasser gefüllt, hierauf im Trog *A* die ebenfalls erwärmte Oxalatlösung gegossen. Durch die darunter gestellte Flamme *c* kann die Oxalatlösung dann leicht auf der gewünschten Temperatur erhalten werden. Behufs Entwickelung wird nach Entfernung des Deckels *a* jedes Bild für sich an zwei entgegengesetzten Seiten gefasst und langsam durch die Lösung gezogen[24]). Die Entwickelung erfolgt momentan, indem sich die braune Farbe der Bilder in ein tiefes Schwarz verwandelt.

Sollten durch Zufall Theile des Bildes nicht mit der Oxalatlösung in Contact gekommen sein, wie z. B. in Folge adhärirender Luftblasen, so zieht man die Bilder noch einmal durch. Befürchtet man die Bilder zu lange copirt zu haben, so kann eine etwas abgekühlte Oxalatlösung verwendet werden[25]), die heisse wirkt jedoch immer besser. Der oben angegebene Temperaturgrad von 80 Grad C. kann bei zu kurz copirten Bildern auch überschritten werden; wir haben sehr oft die Entwickelung in siedender Lösung vorgenommen.

Zum Schluss möchten wir nochmals die Aufmerksamkeit auf den schon im theoretischen Theile ausgesprochenen Grundsatz lenken, dass nämlich der Entwickler immer sauer reagiren müsse. Da bei andauerndem Erhitzen der Lösung, besonders wenn an den Rändern des Kochgefässes sich Krystalle von Kaliumoxalat anlegen und überhitzt werden, durch theilweise Zersetzung dieser Substanz Kaliumcarbonat gebildet wird, so kann unter Umständen die Entwickelungslösung eine alkalische

---

24) Zur Schonung der Hände ist es zu empfehlen, die Bilder an der Eintauchseite mittels Horn- oder Beinpincetten zu fassen und damit durch die Entwickelungslösung zu ziehen.

25) Uebercopirte, auf gewöhnlichem Platin-Papier hergestellte Bilder lassen sich nach Dr. Mallmann und Scolik (Phot. Rundschau 1887. S. 157) sehr leicht retten, wenn man sie statt in heisser, in kalter Oxalatlösung entwickelt. Es genügt jedoch nicht ein einfaches Durchziehen, sondern man muss das Bild in der Lösung liegen lassen, wo es, wie bei der Entwickelung eines Negativs, allmählich herauskommt. Eine kalte und eventuell auch verdünnte Oxalatlösung gestattet nach B. Liebig auch altes verdorbenes Platin-Papier zu verwenden. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 338.)

Nach Pizzighelli wirken auch kalte und verdünnte Lösungen von citronen-, wein- oder essigsaurem Kalium oder Natrium analog. Aehnlich wirkt die von Cox (1886) empfohlene kalte concentrirte Lösung von gewöhnlicher Waschsoda, nur lässt bei Anwendung derselben die Brillanz der Bilder einiges zu wünschen übrig. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1884. S. 338.)

Reaction annehmen. Es ist daher unbedingt nothwendig, von Zeit zu Zeit Prüfungen mit Lackmus-Papier vorzunehmen, und nach Bedarf den Entwickler mit Oxalsäure anzusäern.

Der gebrauchte Entwickler wird in eine Flasche zurückgegossen, und kann immer wieder verwendet werden; das verdampfte Wasser wird zeitweise ersetzt und so oft es nöthig wird, frische Kaliumoxalatlösung hinzugefügt.

12. Vollendung der Bilder.

Unmittelbar nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Theil Salzsäure und 80 Theilen Wasser getaucht, und bis zur vollständigen Entfernung des im Papier noch vorhandenen Eisensalzes darin belassen.

Diese Salzsäurelösung muss so oft gewechselt werden (zwei- bis dreimal), als sie sich noch gelblich färbt. Wir wechseln gewöhnlich die Lösung dreimal und belassen die Bilder jedesmal 10 Minuten darin. Zum Schlusse werden die Bilder in eine Tasse mit Wasser gelegt und durch kurze Zeit zur Entfernung der Salzsäure gewaschen; 10 bis 15 Minuten in mehrmals gewechseltem Wasser genügen vollständig hierzu.

Ein Verbleiben der Salzsäure im Papiere würde zwar auf die Bilder selbst durchaus nicht schädlich wirken, wohl aber auf die Papiermasse, welche mit der Zeit zerfallen könnte. Zur Beruhigung kann man sich durch eine Probe mit Lackmus-Papier überzeugen, ob das letzte Waschwasser schon neutral reagirt.

Nach dem Waschen werden die Bilder auf bekannte Art getrocknet und können dann nach Wunsch auf Carton aufgezogen werden. Bilder auf glattem Papier werden schliesslich noch satinirt, wodurch sie einen schwachen Glanz erhalten, der die Tiefen erhöht.

Bilder auf Holz oder Leinwand werden ganz so wie Papierbilder behandelt. Die Holzblätter, welche beim Befeuchten mit der Sensibilisirungslösung und nachherigem Trocknen in der Wärme sich leicht werfen würden, müssen vorher mittels kleiner Stifte (auch Heftnägel) auf ein stärkeres Brett befestigt werden. Die Leinwand kann man nach dem Bestreichen mit der Sensibilisirungsflüssigkeit durch Spannen auf Holzrahmen während des Trocknens glatt erhalten.

Im Allgemeinen wollen wir hier noch aufmerksam machen, dass die Platinbilder im nassen Zustande immer brillanter und heller erscheinen, als im trockenen. Ein Bild, welches daher beim Entwickeln, also nass, gerade richtig copirt erscheinen würde, wäre nach dem Trocknen zu dunkel.

13. Die Retouche der Platinbilder.

Da die Platinbilder nicht eine hornartige glatte Oberfläche wie Albuminbilder besitzen, lassen sie sich sehr gut sowohl mit Farbe als mit Kreide retouchiren, eventuell auch ganz übermalen oder überzeichnen.

Die Unveränderlichkeit derselben und die Abwesenheit von Stoffen in der Bildschicht, welche, wie bei Silberbildern, die aufgetragene Farbe angreifen könnten, bewahrt sie hierbei vor der bei retouchirten Silberbildern nach einiger Zeit immer eintretenden Erscheinung, dass die Ueberzeichnung oder Uebermalung sich in unangenehmer Weise durch einen andern Farbenton von der Copie abhebt und bemerkbar macht.

Manche Papiergattungen gestatten aber weiter jede Art von Retouche; manche jedoch, wie z. B. solche, die schon bei der Erzeugung nur schwach geleimt waren, werden bei der Behandlung mit heisser Oxalatlösung und mit verdünnter Salzsäure etwas gelockert und fliessen dann. Derartige Bilder müssen schliesslich in einer Alaunlösung gebadet werden.

In Paris findet die Platinotypie gegenwärtig im Porträtfache vielfach Anwendung, indem sie beim Publikum beliebt wurde. So z. B. führten Reuchlinger, van Bosch und Nadar (1886) Platinotypien für Porträts ein. (Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 481.)

Eug. Albert in München hatte in seinem Kunstverlag (von Gemälden) einige Zeit lang (1884—1885) den Platindruck verwendet, aber später denselben verlassen und die Heliogravure (Kupferätzung eingeführt.

II. Pizzighelli's Platinotypie ohne Hervorrufung.[26])

Beim Copiren des auf gewöhnliche Art präparirten Platin-Papieres erscheint das Bild in bräunlicher Farbe auf gelbem Grunde; wegen des geringen Contrastes dieser beiden Farbentöne ist die Beurtheilung des richtigen Copirgrades etwas schwierig, wiewohl durch Uebung oder mit Zuhilfenahme eines Photometers man in dieser Richtung bald genügende Sicherheit erlangt.

Nichtsdestoweniger ist ein Erscheinen des Bildes in dunkler Farbe, schon während des Copirens, sehr angenehm; man kann dann den Fortgang des Belichtungsprocesses besser controliren und es wird die Ausführung des Platindruckes für diejenigen, welche mit dem sonst üblichen directen Copirprocess zu arbeiten gewohnt sind, bedeutend erleichtert.

---

26) Phot. Corresp. 1887. Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 335.

Pizzighelli machte im Jahre 1887 Versuche zur Erlangung von Platinbildern direct im Copirrahmen, wobei also die Reduction des Platinsalzes schon ganz oder wenigstens zum grösseren Theil im Copirrahmen stattfindet, und ist hierbei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Das neue Verfahren ist äusserst einfach auszuführen; das fertig copirte Bild wird nach dem Herausnehmen aus dem Copirrahmen einfach in angesäuertes Wasser gegeben, dieses wie beim gewöhnlichen Verfahren 1—2 mal gewechselt und darauf auf kurze Zeit mit gewöhnlichem Wasser gewaschen. Mit Hinweglassung der Beschreibung dieser Versuche, welche weiter von keinem Interesse sein dürfte, geht er gleich zur Angabe der Vorschriften über. Das Princip des neuen Verfahrens besteht im Folgenden:

Wenn man zur Sensibilisirungslösung eines jener Salze Oxalsäure hinzufügt, welche sonst zur Entwickelung benutzt werden, so werden dieselben während des Copirens, unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit, an jenen Stellen, an welchen eine Lichtwirkung stattfindet, eine Reduction des Platinsalzes zu metallischem Platin bewirken.

So lange das Papier im Dunkeln in einer Chlorcalciumbüchse aufbewahrt wird, findet diese Einwirkung nicht statt.

Nach seinen bisherigen Untersuchungen haben das Ammoniumoxalat und das Natriumoxalat als Zusätze zur Sensibilisirungslösung die besten Resultate ergeben. Pizzighelli gibt dem Natriumferridoxalat oder oxalsauren Eisenoxydnatron (s. S. 181) den Vorzug vor dem Ammonium-Doppelsalz, weil letzteres weniger brillante und mehr bläuliche Copien gibt. Das Kalium-Doppelsalz ist zu wenig empfindlich und zu schwer löslich.

Pizzighelli beschreibt drei Methoden:

Erste Methode.

Das Papier wird mit Arrow-root-Kleister (1 Theil Arrow-root, 100 Theile Wasser) vorpräparirt (siehe S. 272).

Sensibilisirung des Papieres.

Hierzu dienen folgende Lösungen:

A.	Kaliumplatinchlorür	1	Theil.
	Destillirtes Wasser	6	Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40	„
	Lösung von Natriumoxalat (3 : 100) . .	100	„
	Glycerin[27])	3	„

27) Der Glycerinzusatz zu den verschiedenen Lösungen ist nur bei sehr trockenem Wetter nothwendig und räthlich.

Zur Herstellung der Lösung B. erwärmt man die Lösung von Natriumoxalat auf ca. 40—50 Grad C. und löst dann darin das Natriumferridoxalat. Nach dem Erkalten scheidet sich etwas Natriumoxalat aus und muss daher die Lösung filtrirt werden.

Die Lösung von Natriumoxalat kann in grösserer Menge in Vorrath gehalten werden.

C.	Eisenlösung B.	100 Theile.
	Kaliumchlorat	0,4 „
D.	Quecksilberchloridlösung (5 : 100) . .	20 „
	Natriumoxalatlösung (3 : 100)	40 „
	Glycerin	1,8 „

Für schwarze Bilder mischt man kurz vor dem Sensibilisiren per 1 Bogen gewöhnlichen Formates (45 × 58 cm) und für Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A.	5 ccm
Eisenlösung B.	6 „
Chlorat-Eisenlösung C.	2 „
Zusammen	13 ccm

Für härtere Negative vermindert man die Chlorat-Eisenlösung C. und vermehrt um dieselbe Menge die Eisenlösung B.; für weichere Negative findet das Umgekehrte statt.

Für braune Bilder mischt man:

Platinlösung A.	5 ccm
Chlorat-Eisenlösung C.	4 „
Quecksilberchloridlösung D.	4 „
Zusammen	13 ccm

Die Farbe der damit erhaltenen Bilder ist Sepiabraun; die Mittelfärbungen zwischen Schwarz und Braun lassen sich durch Vermehrung der Chlorat-Eisenlösung C. und entsprechender Veränderung der Quecksilberchloridlösung D. erhalten. Die oben angegebenen Mengen der einzelnen Lösungen per 1 Bogen habe ich aus einer grossen Reihe Versuche ermittelt und als die besten erkannt.

Das Auftragen wird am zweckmässigsten mit einem nicht in Blech gefassten Borstenpinsel vorgenommen; zur Erreichung gleichmässiger Schichten, sowohl bei dieser als bei den zwei folgenden Methoden, ist ein darauffolgendes Ausgleichen mit einem Vertreibpinsel unbedingt nothwendig.

Nach dem Aufstreichen und Egalisiren wird der Bogen bei 30 bis 40 Grad C. entweder in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten wie beim gewöhnlichen Platinverfahren getrocknet.

Zweite Methode.

Vorpräparation des Papieres.

Die Entwickelungssubstanz, nämlich Natriumoxalat, wird hier nicht den Eisenlösungen, sondern der Vorpräparationslösung hinzugefügt.

Der Arrow-root-Kleister hat bei diesem Falle folgende Zusammensetzung:

Arrow-root	2 Theile.
Lösung von Natriumoxalat (3 : 100) .	100 „

Das Vorpräpariren des Papieres ist analog jenem bei der ersten Methode beschriebenen.

Die Sensibilisirung des Papieres.

Die Lösungen haben dieselbe Concentration wie die sub 1 angeführten, nur dass bei den Eisenlösungen statt der Natriumoxalatlösung destillirtes Wasser genommen wird.

A.	Kalium-Platinchlorür	1 Theil.
	Destillirtes Wasser	6 Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40 Theile.
	Destillirtes Wasser	100 „
	Glycerin	3 „
C.	Eisenlösung B.	100 Theile.
	Kaliumchlorat	0,4 „
D.	Quecksilberchloridlösung (5 : 100)	20 Volumen.
	Natriumoxalatlösung (3 : 100)	40 „
	Glycerin	1,8 „

Die Mischungsverhältnisse und Mengen für einen Bogen sind identisch mit jenem unter 1 angegebenen.

Dritte Methode.

Bei dieser entfällt die Vorpräparation des Papieres, da das Verdickungsmittel gleich zur Sensibilisirungslösung hinzugefügt würde. Zur Sensibilisirung benöthigt man:

A.	Kalium-Platinchlorür	1 Theil.
	Destillirtes Wasser	6 Theile.
B.	Natriumferridoxalat	40 Theile.
	Gummi arabicum, gepulvert	40 „
	Lösung von Natriumoxalat (3 : 100)	100 „
	Glycerin	3 „

Die Natriumoxalatlösung wird auf ca 40—50 Grad C. erwärmt, darin dann das Ferridsalz und das Glycerin gelöst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zugefügt. Man verreibt eine Zeit lang und lässt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammenengeballte und ungelöste Gummitheilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe.

C.	Gummi-Eisenlösung B.	100 Theile.
	Kaliumchlorat	0,4 „
D.	Quecksilberchloridlösung (5 : 100)	20 Theile.
	Lösung von Natriumoxalat (3 : 100)	40 „
	Gummi arabicum, gepulvert	24 „
	Glycerin	1,8 „

Lösung D. wird analog wie jene B. hergestellt.

Die Mischungsverhältnisse der Lösungen A.—D. sind analog jenen wie bei der ersten Methode, und zwar unter gewöhnlichen Verhältnissen für schwarze Bilder:

Platinlösung A.	5 ccm
Gummi-Eisenlösung B.	6 „
Gummi-Chlorateisenlösung C.	2 „
Zusammen	13 ccm

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A.	5 ccm
Gummi-Chlorateisenlösung C.	4 „
Gummi-Quecksilberchloridlösung D.	4 „
Zusammen	13 ccm.

Das Auftragen der Mischungen auf Papier geschieht wie bei den zwei anderen Methoden mit Borstenpinsel; der Gummizusatz gibt hierbei zur Entstehung einer Unzahl Blasen Veranlassung. Dieselben sind von gar keiner Bedeutung, da sie durch leichtes Ueberfahren in kreisförmiger Bewegung mit einem Vertreibpinsel vollständig verschwinden.

Das Trocknen geschieht in der gewöhnlichen Art; die trockenen Papiere zeigen einen schwachen, vom Gummi herrührenden Glanz.

Diese Methode bezeichnet Pizzighelli als die zweckmässigste und empfehlenswertheste.

Die Papiere werden nach dem Trocknen in der Chlorcalciumbüchse aufbewahrt; sie scheinen aber weniger einer Veränderung unterworfen zu sein als die nach dem alten Verfahren hergestellten Papiere, da Proben, ohne besondere Vorsichtsmassregeln aufbewahrt, nach zehn Tagen ebenso gute Copien lieferten als jene in der Chlorcalciumbüchse aufbewahrten.

Das Copiren bietet keine besonderen Unterschiede gegenüber allen anderen directen Copirverfahren. Man copirt, bis das Bild das Aussehen hat, welches es schliesslich haben soll (also nicht übercopiren), und wenn eine Partie Bilder fertig ist, legt man sie, wie bekannt in:

Salzsäure	1 Volumen,
Gew. Wasser	80 „

wechselt die Lösung zwei- bis dreimal (bis sie keine gelbe Farbe mehr zeigt) und wäscht dann die Bilder in zwei- bis dreimal gewechseltem Wasser.

Getrocknet wird auf gewöhnliche Art.

Ein Fertigentwickeln nicht ganz auscopirter Bilder in kalter Lösung von Kalium- oder Natriumoxalat oder in einer 5procent. Lösung gewöhnlicher Soda kann gerade so wie bei der ersten Methode durchgeführt werden. Ein Nachcopiren im Dunkeln findet auch beim mehrstündigen Liegen im Dunkeln statt. Jedoch scheint hierzu eine warme feuchte Luft nothwendig zu sein; bei der kalten trockenen Winterluft verläuft der Process des Nachcopirens weniger rasch als in der wärmeren Jahreszeit.

Veränderungen der Papierunterlage der Platinbilder unter besonders ungünstigen Umständen.

Das aus metallischem Platin bestehende Bild ist an und für sich unveränderlich, die Papierunterlage jedoch ist unter besonders ungünstigen Verhältnissen dem Gelbwerden unterworfen.

Platinotypen sind nach Spiller (Phot. News. 1880. S. 1119. Bull. Assoc. Belge. VI, 560) unveränderlich unter dem Einfluss von Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, schwefliger Säure, Aetznatron, unterschwefligsaurem Natron, Ammoniak, Cyankalium; nur Schwefelammonium zeigte einigen Einfluss.

A. Pringle prüfte Platinotypien, Albuminbilder und Bilder auf Eastman'sches Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat entwickelt) auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien. In wässeriger Schwefelwasserstofflösung wurden Albuminbilder nach 30 Minuten zerstört. Bromgelatinebilder waren nach 36 Stunden unverändert, Platinbilder auf gelatinirtem Papier waren vergilbt. (Phot. Wochenbl. 1887. S. 91 und 92; aus Brit. Journ. of Phot. 1887. S. 2. Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1888. S. 475.)

Nach der Untersuchung von Dr. Vogel jun.[28]) wird der Papiergrund eines nassen Platinbildes durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff gelb bis braun gefärbt; das Bild selbst verändert sich hierbei nicht. Dies gilt hauptsächlich für Papiere, welche mit Gelatine vorpräparirt sind, während solche, welche eine Vorpräparation von Arrow-root erhalten haben, sich nur unbedeutend verändern.

Als Grund dieser Erscheinung erklärte Dr. Vogel die Spuren des Platinsalzes, welche am Papiere zurückblieben und bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Platin-Schwefelverbindung bildeten. Da Gelatine einmal aufgesogene Substanzen hartnäckiger zurückhält als Stärke, erklärt sich auch die stärkere Färbung bei Bildern auf Gelatine-Papier.

Die erwähnte Veränderlichkeit des Papieres dürfte sich aber bei Bildern, welche in gewöhnlicher Arbeit aufbewahrt werden, kaum zeigen; es wird auch Niemandem einfallen, nasse Platinbilder in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre aufzubewahren. Platinbilder auf Gelatine-Papier, welche ich aus der Zeit der von Hübl und mir ausgeführten Arbeiten, also schon seit fünf Jahren besitze, und auf Rives-Papier gemacht wurden, zeigen keine Veränderung. Andere Bilder hingegen, welche auf nichtphotographischem, also unreinem Papiere gemacht waren, wurden in kurzer Zeit gelblich; der Grund hierfür ist aber nicht in zurückgebliebenen Spuren des Platinsalzes, sondern in der Papiergattung überhaupt, welche im Rohzustande dieselbe Veränderung zeigte, zu suchen.

---

28) Phot. Mittheil. 23. Jahrg. S. 325. Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 339.

Bei Ausübung des Verfahrens vorkommende Fehler und Mittel zu deren Abhilfe.

1. Die Bilder sind kräftig, jedoch mehr oder weniger verschleiert.

a) Ursache: Das Papier wurde entweder beim Sensibilisiren oder bei den Copirmanipulationen vom Lichte getroffen.

Das Sensibilisiren nehme man nur bei gedämpftem Lichte, das Trocknen in völliger Dunkelheit oder bei Lampenlicht vor. Beim Nachsehen im Copirprocesse und beim Beschicken der Rahmen vermeide man zu helles Licht.

b) Ursache: Eine beim Trocknen zu hohe Temperatur. Man trockne höchstens bei 40 Grad C.

c) Ursache: Verdorbene Eisenlösung.

Man bewahre die Eisenlösung vor Einwirkung des Tageslichtes, am besten in einer Hyalitflasche. Vertraut man der Eisenlösung nicht vollkommen, so überzeuge man sich vor ihrer Verwendung, ob dieselbe frei von Oxydul ist (mittels rothen Blutlaugensalzes). Enthält die Lösung nur Spuren von Oxydul, so kann dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumchlorat wieder brauchbar gemacht werden. Man setzt zu diesem Behufe auf je 100 ccm der Eisenlösung einige Cubikcentimeter der Normalchlorat-Eisenlösung hinzu und überzeugt sich durch Versuche auf Papier, wie weit die Restauration gediehen ist.

d) Ursache: Zu lange copirt.

Man copire kürzer und bei noch nicht entwickelten Bildern wende man einen kälteren Entwickler an.

2. Die Bilder erscheinen beim Entwickeln flau.

a) Ursache: Feucht gewordenes Papier.

Man bewahre dasselbe immer in Chlorcalciumbüchsen auf, also auch nach dem Copiren, wenn die Entwickelung nicht gleich vorgenommen wird.

Verdorbenes Papier lässt sich nicht mehr restauriren.

b) Ursache: Zu altes Papier.

Das Papier hält sich, gut aufbewahrt, wenigstens 6—8 Wochen und auch länger. Nach dieser Zeit scheint aber auch im Dunkeln eine allmähliche Veränderung desselben vorzugehen, welche nicht nur flaue, sondern auch schleierige Bilder verursacht. Da die Sensibilisirung des Papieres weder Zeit noch Mühe erfordert, würden wir rathen, sich

nicht mehr Vorräthe zu erzeugen, als man etwa für 3—4 Wochen benöthigen wird[29]).

c) Ursache: Flaue Negative.

Man bereite die Sensibilisirungslösung mit mehr Kaliumchlorat.

3. Die Bilder erscheinen beim Entwickeln kräftig, werden jedoch nach dem Trocknen flau.

a) Ursache: Zu wenig geleimtes Papier, wodurch die Bilder einsinken.

Für wenig geleimte Papiere nehme man stärkere Gelatine- oder Arrow-root-Lösungen.

b) Ursache: Zu langsames Trocknen.

Das Trocknen soll im Maximum 10 Minuten dauern; dauert es länger, so sinkt die Sensibilisirungslösung zu sehr in die Papiermasse.

4. Die Weissen des Bildes zeigen nach dem Trocknen einen mehr oder weniger gelblichen Stich.

a) Ursache: Die Sensibilisirungsflüssigkeit oder der Entwickler ist zu wenig sauer.

Man beachte das in den betreffenden Abschnitten hierüber Gesagte.

b) Ursache: Ungenügendes Waschen der Copien mit Salzsäure.

Man wasche die Salzsäure so oft, bis der letzte Aufguss sich nach 10 Minuten nicht mehr gelblich färbt.

c) Ursache: Ein mit Ultramarin gebläutes Papier, welches beim Behandeln mit Salzsäure gelblich wird.

Vor Verwendung eines Papieres überzeuge man sich, ob dessen Farbe nicht durch warme Oxalatlösung und Behandeln mit verdünnter Salzsäure leidet.

5. Die Bilder erscheinen hart.

a) Ursache: Zu kurze Exposition.

---

29) Wenn das Papier bereits derartig verdorben ist, dass die oben angegebene Modification des Entwicklers nichts mehr fruchtet, oder falls man bereits copirtes jedoch noch nicht entwickeltes Papier zum Copiren wieder brauchbar machen wollte, kann man die von Bory (Bull. de l'Ass. belge de phot. 1886. S. 332) ergebene Restaurirungsmethode anwenden. Man überzieht nämlich das Papier, durch dieselbe Operation wie beim Sensibilisiren, mit einer Mischung von

Normalchlorat-Eisenlösung		1 Vol.
Kaliumchloratlösung	Kaliumchlorat 0,005—0,01	
	Wasser 1000	1 Vol.

Pizzighelli fand, dass auch Lösungen von Kaliumchlorat oder auch Chlornatrium allein das Papier zu restauriren vermögen. Die Concentration hängt vom Grade der Zersetzung des Papieres, bei copirtem Papiere von der Kraft des bereits copirten Bildes ab. (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1888. S. 339.)

b) Ursache: Zu viel Chlorat in der Sensibilisirungslösung.

Abhilfe selbstverständlich.

6. Flecken und Streifen.

Ursachen: Unreine Pinsel, Berühren des Papieres mit feuchten Fingern, unreine Glasplatten, unreine Gefässe etc.

7. Schwarze Punkte.

a) Ursache: Metalltheilchen, die sich in der Papiermasse befinden und eine Reduction des Platins veranlassen.

b) Ursache: Können auch von unlöslichen Verunreinigungen des Kaliumplatinchlorür herrühren; diese Punkte zeigen einen schwarzen Kern mit schweifartiger Verlängerung von hellerer Farbe.

Man filtrire in einem solchen Falle die Sensibilisirungslösung.

Ausnutzung der platinhaltigen Abfälle.

Bei dem hohen Preis des Platins wird es immer lohnend sein, alle bei diesem Verfahren sich ergebenden Abfälle und Rückstände sorgfältig zu sammeln und dieselben wieder auf metallisches Platin resp. Platinchlorid zu verarbeiten.

1. Die Ausnutzung alter Entwickler.

Bei zweckentsprechender Behandlung kann derselbe Entwickler lange Zeit hindurch benutzt werden.

Erst wenn derselbe mit Eisensalzen derart überladen ist, dass diese sich in Krystallen abscheiden oder die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb wird, wird es gut sein, eine frische Entwickelungslösung in Gebrauch zu nehmen.

Derartige alte Entwickelungsflüssigkeiten werden am besten in folgender Weise ausgenutzt:

Die Flüssigkeit wird mit ca. ein Viertel ihres Volumens einer gesättigten Eisenvitriollösung versetzt und in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich das Platin in metallischem Zustande aus und wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat besteht aus einer Lösung von Ferrooxalat und wird in gleicher Weise, wie alte Eisenentwickler, welche vom Negativverfahren stammen, auf Kaliumoxalat verarbeitet.

2. Die Ausnutzung von Platinpapierabfällen, verdorbenen Bildern etc.

Sämmtliches Papier, Leinwand, Flanell etc., auf denen sich Platinsalze oder metallisches Platin befinden, werden gesammelt und nach Anhäufung einer grösseren Quantität eingeäschert.

Die Asche dieser Abfälle wird mit einem Gemisch von 3 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure zu einem dünnflüssigen

Brei angerührt und dieser einige Stunden in der Wärme (bei 50 bis 70 Grad) digerirt. Nach dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt den ungelöst gebliebenen Rückstand ab und wäschst mit Wasser nach.

Aus dem Filtrat und dem Waschwasser wird das Platin, durch Zusatz von Ammoniak, als Ammoniumplatinchlorid gefällt und dieses durch Glühen in metallisches Platin übergeführt.

3. Rückstände der Sensibilisirungsflüssigkeit

und sonstige platinhaltige Flüssigkeiten werden mit dem aus 2. resultirenden Platinchlorid enthaltenden Filtrate vereint und gemeinschaftlich mit diesem aufgearbeitet.

Das nach 1. und 2. erhaltene metallische Platin wird mit warmer concentrirter Salzsäure digerirt, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen und dann mittels Königswasser in bekannter Weise in Platinchlorid umgewandelt.

Werth des Verfahrens.

Die Hauptvorzüge dieses Verfahrens sind:

1. Die grosse Einfachheit der Manipulationen, welche einfacher und rascher bei keinem anderen Copirverfahren ausgeführt werden können;
2. die schon früher betonte grosse Empfindlichkeit;
3. die vollständige Unveränderlichkeit der Copien;
4. der eigenthümliche Charakter der Bilder, welcher denselben in künstlerischer Beziehung einen höheren Werth gegenüber den Silberbildern verleiht.

Die hohe Empfindlichkeit des Platinverfahrens ermöglicht es, innerhalb einer gewissen Zeit drei- bis viermal so viel Copien herzustellen, als dies beim Silberverfahren möglich wäre; dieser Vortheil dürfte, wie schon eingangs bemerkt wurde, besonders bei trübem Wetter, also hauptsächlich zur Winterszeit, wo oft das Copiren mit Silber-Papier beinahe unmöglich ist, zur Geltung kommen.

Nach dem Copiren können die Bilder in einer halben Stunde vollständig fertig gestellt und zum Cartoniren bereit sein. All' das langwierige Waschen, Tonen Fixiren und abermalige Waschen, welches bei Silbercopien nöthig ist, fällt bei diesem Processe weg und die Sorgfalt, die bei diesen Operationen aufgewendet werden muss, um überhaupt brauchbare Resultate zu erhalten, ist beim Platinverfahren nicht nöthig, da nur bei sehr unachtsamer Behandlung ein Verderben des Bildes eintreten kann. Bei Herstellung der Platincopien ist überhaupt nur eine

einzige Operation, nämlich das Sensibilisiren, mit einer gewissen Sorgfalt durchzuführen, während bei Silbercopien ein grosser Aufwand an Zeit, Mühe und Aufmerksamkeit nöthig ist, um schliesslich doch nur Copien von ziemlich beschränkter Dauer herzustellen.

Berücksichtigt man ferner, dass, wenn das Waschen der Silbercopien nicht mit der unermüdlichsten Sorgfalt durchgeführt wird, diese in kürzester Zeit dem Verderben unterliegen, dass aber ein in dieser Richtung bei Silberbildern unheilbringendes Versäumniss bei Platinotypien gar nicht eintreten kann, so muss man zweifellos den grossen Vorzug der Platinbilder in dieser Richtung anerkennen.

Selbst sorgfältig hergestellte Silbercopien bleichen mit der Zeit aus, indem das fein vertheilte Silber und Gold den Einflüssen, denen es selbst unter günstigen Umständen ausgesetzt ist, auf die Dauer nicht widerstehen kann. Das Platinbild aber besteht aus Platin, dem gegen alle Agentien widerstandsfähigsten Metall, und es unterliegt keinem Zweifel, dass ein so hergestelltes Bild als vollkommen unveränderlich zu betrachten ist. Dass dasselbe gegen Salzsäure, gegen Gemische von Salzsäure und schwefeliger Säure, und selbst gegen Chlorkalklösung, auch nach stundenlanger Einwirkung sich indifferent verhält, haben wir bei unseren Versuchen zu wiederholten Malen constatirt; nur Königswasser war im Stande das Platinbild anzugreifen (wobei aber das Papier auch zerstört wurde), während Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Aetzkali, Cyankalium etc. ganz ohne Einfluss waren.

Der Ton der Platinbilder ist bei der Vorpräparation des Papieres mit Gelatine ein reines Schwarz, bei der Anwendung von Arrow-root sepiabraun: die Tiefen sind sammetartig, die Uebergänge zart, die höchsten Lichter rein weiss. Das rauhe Papier ist ohne Glanz und gibt den Bildern das Aussehen von Radirungen; das glatte Papier erhält durch Satiniren einen matten Glanz, welcher die Details klarer hervortreten lässt.

Charakteristisch für Platinbilder ist die grosse Tiefe der Schatten, die bei Silberbildern nur durch Anwendung des glänzenden Albuminüberzuges erreicht werden kann.

Das Verfahren ist sehr lebensfähig, und wenn dasselbe auch den Silberdruck nicht verdrängen wird, weil einerseits das Copiren bei letzterem leichter controlirt werden kann, andererseits das Publikum zu sehr an den Glanz und die Farbe der Silberbilder gewöhnt ist, verdient das Platinverfahren für gewisse Zwecke, als beispielsweise bei Vergrösserungen. Reproductionen und Copien nach Landschaftsnegativen vor dem Silberdruck den Vorzug.

EINUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

ÜBERTRAGUNG VON ZEICHNUNGEN ETC. MITTELS JOD-, SCHWEFEL-, PHOSPHOR-, QUECKSILBER- UND ANDEREN DÄMPFEN.

Obschon die in diesem Capitel beschriebenen Proceduren mit einer Lichtwirkung unmittelbar nicht zusammenhängen, so stehen sie dennoch in naher Beziehung zu den Moser'schen Hauchbildern (s. Bd. I, S. 29) einerseits, und den Daguerreotypien und verwandten Methoden andererseits.

Am 25. October 1847 legte Niepce de St. Victor der Pariser Academie eine Abhandlung über „Uebertragung von Zeichnungen jeder Art mit Jod-, Schwefel-, Phosphor-Dämpfen etc. vor.

Nach Niepce's Entdeckung haben die Joddämpfe die merkwürdige Eigenschaft, sich vorzüglich an den schwarzen Partien einer Zeichnung, eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift[1]) zu verdichten. Setzt man ein bedrucktes Blatt durch 10 Minuten (bei 15—20 Grad C.) den Dämpfen von Jod aus, legt es alsdann auf ein mit Stärkeüberzug[2]) versehenes und mit schwefelsäurehaltigem Wasser befeuchtetes Papier, so wird ein deutliches Bild von blauer Jodstärke von ausserordentlicher Reinheit erhalten, die aber beim Trocknen mit der Zeit verschwindet[3]). Von demselben Blatte kann man mehrere Abzüge machen und die letzten sind immer die schärfsten. Deckt man eine

1) Einerlei ob die Tinte fett oder wässerig ist. — Am leichtesten nehmen die schwarzen Striche das Jod auf, wenn man die Zeichnung vor dem Jodiren einige Minuten durch ammoniakalisches, dann mit Schwefel- oder Salzsäure leicht angesäuertes Wasser zieht und trocknet.

2) 15 Theile Stärke in 15 Theile kochendes Wasser eingetragen und dann nach Zusatz von 250 Theilen Wasser aufgekocht.

3) Eine Schicht Firniss dient als Schutz.

Stelle der Zeichnung mit Gummi arabicum, so nimmt sie kein Jod auf. Man kann auch Kupferstiche mit demselben Process auf Milchglas etc. übertragen. (Sowohl das bedruckte Papier als das Jod sollen trocken sein.)

Wie Niepce am 28. März 1853 der Pariser Academie mittheilte, können diese mittels Joddampf übertragenen Bilder haltbar gemacht werden, wenn man sie in Silbernitrat taucht, wo die Jodstärke Jodsilber bildet, welches nach kurzer Belichtung mittels Gallussäure oder Pyrogallussäure geschwärzt wird.

Die den Joddämpfen ausgesetzten Zeichnungen können auch auf metallische Silberplatten angepresst werden (5—6 Minuten), setzt man dann die Platte Quecksilberdämpfen aus, so erhält man ein der Daguerreotypie ähnliches Bild. — Bei Uebertragung auf Kupferplatten verfährt man ebenso, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Kupferplatte nach Vollendung der Copie nicht Quecksilberdämpfen, sondern den Dämpfen von auf 40—50 Grad C. erwärmtem Ammoniak ausgesetzt wird (2—3 Minuten); das Bild erscheint schwarz und widersteht der Reibung gut.

Auch auf Eisen, Blei und Zinn lassen sich durch das angeführte Verfahren Bilder hervorbringen, jedoch gelang Niepce die Fixirung nicht.

Eine zweite merkwürdige Eigenschaft des Jod besteht darin, dass sich seine Dämpfe an allen hervorspringenden Punkten und Kanten eines Körpers anhängen, z. B. lassen sich trockene Stempel vollkommen hiermit abformen.

Taucht man einen Kupferstich mehrere Minuten in Jodwasser und wäscht mit reinem Wasser ab, so gibt er auf Stärke-Papier einen scharfen Abdruck, genau so wie nach dem Dämpfen mit Jod. Ein jodirter Kupferstich zwischen zwei Metallplatten gelegt, gibt auf beiden Platten eine Copie.

Aehnlich wie Jod verhält sich Chlorgas (schwächer als Joddampf), Dämpfe von Phosphor, Salpetersäure, verbrennender Schwefel. — Ein Kupferstich, der den Dämpfen von langsam verbrennendem Phosphor ausgesetzt wird, lässt sich leicht auf eine Kupferplatte übertragen, nur muss man die Platte zum Hervorrufen des Bildes bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakdämpfen aussetzen, da unmittelbar nach dem Abnehmen des Originals kein Bild sichtbar ist. Arbeitet man mit einer Silberplatte, so muss man Quecksilberdämpfe benutzen.

Wie Jod und Phosphor, so hängen sich auch Schwefeldämpfe vorzugsweise an den schwarzen Stellen einer Zeichnung fest. Erhitzt man den Schwefel nahe zum Entzünden, und setzt den sich entwickelnden Dämpfen einen Kupferstich ca. 5 Minuten aus, presst ihn (10 Minuten) auf eine Kupferplatte, so entsteht eine sehr scharfe haltbare Copie.

Dies ebenso leichte als wichtige Experiment ist besonders zu beachten, weil die durch Schwefeldampf hervorgebrachte Zeichnung dem Scheidewasser widersteht; jedoch bietet sie keinen gehörigen Widerstand für das Einätzen der Zeichnung.

Auripigment (Schwefelarsen) wirkt wie Arsen. Quecksilberchlorid gibt ein positives Bild, wenn man die Zeichnung auf Kupfer überträgt. Setzt man die Platte Ammoniakdämpfen aus, so erscheint das Bild besser und ist fixirt.

Salpetersäure und Salzsäure-Dämpfe äussern eine dem Jod entgegengesetzte Wirkung bei ihrer Einwirkung auf bedruckte Blätter.

Aehnlich wie gegen Joddämpfe verhalten sich Kupferstiche, Lithographien etc. gegen Dämpfe von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Diese condensiren sich an den bedruckten Stellen und können auf ein mit Bleisalzen getränktes Papier übertragen werden (Gérardin[4]).

Merget benutzte die Beobachtung, dass Quecksilberdämpfe ein mit Silber-, Gold- oder Palladium-, Platin- oder Iridiumlösungen imprägnirtes Papier (unter Ausscheidung von metallischem Silber) schwärzen, zur Herstellung von Pausen nach Zeichnungen. Wird ein positives photographisches Silberbild (Glasdiapositiv oder Papierbild) Quecksilberdämpfen ausgesetzt, so amalgamirt sich an den Bildstellen das metallische Silber mit dem Quecksilber; presst man ein mit Edelmetallsalzen (z. B. ammoniakalischer Silberlösung) imprägnirtes Papier an dieses amalgamirte Silberbild, so wird am Papier metallisches Silber (resp. Gold, Platin) durch das allmählich wieder entweichende Quecksilber reducirt und es entsteht eine Copie[5]).

Merget[6]) versuchte (1873) auch Platinbilder auf indirectem Wege mittels Eisensalzen herzustellen.

Er benutzte zu seinen Versuchen Lösungen von Platinchlorid mit Eisenchlorid und Weinsäure; damit präparirtes Papier gab, unter einem Negative der Lichtwirkung ausgesetzt, weisse Ferrochloridbilder auf gelbem Grunde. Das zerfliessliche Ferrochlorid zog Feuchtigkeit aus der Luft an und sollte in diesem Zustande bei gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilberdämpfen die Reduction des Platins vollführen. Die auf diese Weise erhaltenen Bilder wusch er zur Entfernung der Eisensalze mit schwach angesäuertem Wasser.

---

4) Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 87 und 94. Kreutzer's Jahresber. für Photogr. f. 1857. S. 492.

5) Phot. Corresp. 1872. S. 83.

6) Phot. Corresp. 1873. Bd. 10, S. 105. Pizzighelli und Hübl, Platinotypie. 1883. S. 16.

Ausser den Quecksilberdämpfen wendete Merget bei seinen Versuchen auch Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Joddämpfe als Entwickler an. Die Bedingungen des Erfolges liegen übrigens nach Merget nicht nur in der mehr oder minder glücklichen Wahl der empfindlichen Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Eigenschaft der empfindlichen Schichten.

Sollen Abdrücke durch directe oder indirecte Reduction der Salze von Edelmetallen hergestellt werden, so hängt, nach Merget, die Kraft des Farbentones auch wesentlich von dem Korn der empfindlichen Schicht ab. Dieses lässt sich entweder durch entsprechende Wahl des Papieres, oder durch Zusatz gewisser Substanzen erreichen, die fein krystallinisch oder pulverig, dabei unlöslich sind, und deren Partikelchen zwischen den Theilchen der lichtempfindlichen Substanz eingelagert sind.

Dieses von Merget angegebene Verfahren der indirecten Erzeugung von Platinbildern scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein, der Herausgeber sah jedoch sehr hübsche vom Erfinder dieses Verfahrens hergestellte Druckproben.

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure.

H. Garnier und Salomon beschäftigten sich in den fünfziger Jahren mit der Ausnutzung der von Niepce gefundenen Reactionen zur Heliogravure. Schon im Jahre 1855 veröffentlichten sie (Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 208) ihren Quecksilberprocess. Die zu copirende Zeichnung wurde durch einige Minuten Joddämpfen ausgesetzt, dann auf eine Kupfer- oder Messingplatte gelegt. An den Strichen der Zeichnung condensirten sich Joddämpfe, welche von dort auf die Platte übergingen. Das Jodkupfer amalgamirte sich beim Reiben mit Quecksilber leicht, nicht so Kupfer. Walzte man eine solche Platte mit fetter Farbe ein, so haftete diese nicht am Amalgam, sondern nur an den frei gebliebenen Stellen; die aufgetragene fette Farbe diente als Aetzgrund für die Aetze mittels saurer Silberlösung[7]). Das Verfahren kam nie zur ausgedehnteren Ausführung.

Garnier schlug in der Folge ein anderes Verfahren der Heliogravure (Chromate und Gummi) ein.

Später beschrieb Garnier eine Reproductionsmethode, welche er Athmographie nannte[8]). Man nimmt eine gravirte Kupferplatte und

---

7) Die interessanten Einzelheiten dieses Verfahrens s. Cosmos, revue encyclop. März 1855; auch Kessler's Photographie auf Stahl, Kupfer und Stein. 1856. S. 31.

8) Journal de l'Industrie Photogr. 1887. S. 184. Die viel ältere Originalmittheilung stand mir nicht zur Verfügung. (Anm. d. Verf.)

füllt die Gravirung mit Albuminpulver aus; andererseits vertheilt man auf einer Holzplatte einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure und setzt die erwähnte Kupferplatte während 10—15 Secunden den Dämpfen der Säure aus (Distanz von der Holzplatte $^1/_2$ cm). Die Fluorwasserstoffsäure verdichtet sich im Albuminstaub, ohne das Metall anzugreifen. Andererseits breitet man über ein Papier oder eine Metallfläche eine Schicht Borax oder Zucker aus und bringt diese durch einige Secunden in innigen Contact mit der den Dämpfen ausgesetzten Platte. Unter der Einwirkung der Fluorwasserstoffdämpfe bildet sich ein zerfliessliches Natriumfluorbarat und der Zucker wird klebrig; staubt man nun ein trockenes Pulver auf diese Fläche, so entsteht sofort ein Einstaubbild. Man soll dieses Bild mit einer Collodionschicht überziehen und ablösen können oder auch eingebrannte Emailbilder dadurch herstellen können. Bertin (a. a. O.) hatte mit diesem Verfahren gelungene Vorlesungsversuche gemacht.

Autoren-Register.

Abney 214.
Albert, E., 286.

Balsamo 216.
Baudesson 228.
Becquerel 215. 244. 247.
Bertin 302.
Boivin 210.
Bollmann 207. 210.
Bolton 206.
Borlinetto 199.
Bory 293.
Brebisson 211.
Burnett 207.

Chastaing 218.
Clarke 240.
Colas 235.
Collache 196. 229.
Cox 284.
Cros 246.

Dawson 249.
Döbereiner 197.
Draper 185. 198. 201. 202.

Ebelmen 206.
Eder 179. 185. 214.
Endemann 251.
England 235.

Fehling 215.
Fisch 221. 223. 233.
Florent 264.

Garnier 203. 252. 301.
Gehlen 182. 206.
Gerardin 300.
Graw 241.
Grüne 216.

Halleur 194. 201. 205.
Hannaford 242.
Haugk 233. 245.
Herschel 185. 192. 195. 197. 200. 228.
Hollender 249.
Hornig 231.
Houzeau 229.
Hübel 268. 269. 270. 277. 281.
Hughes 193.
Hunt 198. 199. 245. 247.

Itterheim 264.
Joltrain 229. 233.
Jourdon 237.

Kopp 239. 246.
Koninck 269.

Lagrange 221.
Lake 218.
Lemling 241.
Leth 254.
Liesegang 194. 208. 229. 238.
Lipowitz 184.

Mallmann 284.
Marchand 184.
Masson 241.
Mellis 237.
Merget 300.
Monckhoven 205. 207.

Niepce 198. 207. 208. 209. 214.

Obernetter 204. 217. 254. 255.

Pellet 196. 201. 228. 233.
Perry 241.
Phipson 198.
Pizzighelli 196. 229. 230. 256. 269. 271. 278. 281. 287. 290. 293.
Poitevin 183. 194. 202. 204. 208. 234. 254.
Ponton 244.
Pringle 291.
Puzzled 235.

Renault 216.
Reynolds 198. 248.
Riegel 235.
Roppe 269.
Roth 212.
Rousseau 241.

Salmon 202. 253. 301.
Schnauss 221. 241.
Schoras 194.
Schuberth 229. 251.
Schulz-Henke 251.
Schwarz 221.
Scolik 284.
Seely 221.
Sella 241.
Senzig 257.
Shawcross 237.
Sobacchi 257.
Sutton 210. 212.

Testud de Bauregard 240.
Thompson 237.
Townsend 196. 210.

Uhlenhuth 201.

Valenta 178.
Vauquelin 243.
Vergeraud 246.
Vogel, E., 291.
Vogel, H. W., 249.

Wild 251.
Willis 248. 269.
Woods 184.
Wothly 210.

Sach-Register.

Albumin und Chromsalze für Lichtpausen 240. 264.
Ammoniumferridtartrat 179.
Amphitypie 199.
Anilindruck 248.
Anthrakotypie 257.
Atmographie 301.
Argentotypie 197.
Arrow-root zum Vorpräpariren von Papier 272.
Atmographie 301.

Blaudruck s. Cyanotypie.
Blutlaugensalz s. Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium.
Bromsilbergelatinebilder, Haltbarkeit 291.

Chlorcalcium-Büchsen für Platinotypie 281.
Chlorsaures Kali bei Platinotypie 277.
Chromotypie 244.
Chromate s. Chromsaure Salze.
Chromsaure Salze im Copirverfahren 177. 239. 243. 265.
— — für Lichtpausen 239. 243. 249. 253. 265.
— — gemischt mit Eisensalzen 199. 242. 247.
— — — mit Indigo 247.
— — zum Tintencopirprocess 239.
Chromsaures Silber 243.
Chrysotypie 191.
Citronensaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — -ammoniak 180. 193. 221.
Citronensäure und Eisensalze 186. 196.
Copirrahmen für Lichtpausen 222. 225.
Cuprotypie 245.
Cyanotypie 191. 220.
— practische Durchführung 220.
— Schwärzung derselben 223.

Dämpfe, Hervorbringen von Bildern mittels 299.
Duplicat-Negative mittels Einstaubverfahren 255.

Einstaubbilder 177. 202. 253. 257. 264.
— mit Eisensalzen 177. 202.
— mit Chromsalzen 253.
Eisenalaun 189.
Eisenjodid 199.
Eisenchlorid, lichtempfindliche Gemische 184. 189. 196. 201. 202. 217.
Eisenoxyd, citronensaures 179. 180. 186. 193. 195. 196. 199. 205. 221.
— oxalsaures 178. 180. 185. 189. 197. 276.
— schwefelsaures 235. 237.
— weinsaures 193. 199. 221.
— -Doppelsalze 179. 180. 193. 221.
Emailphotographie 177. 256.

Ferrocyankalium auf Papier 193. 194.
— zur Cyanotypie 229.
Ferridcyankalium, Lichtempfindlichkeit 189.
— auf Papier 192.
— lichtempfindliche Mischungen 189.
— mit Eisensalzen 189.
— vergl. auch Cyanotypie.
Ferridsalze s. Eisenoxydsalze.
Flusssäure zur Herstellung von Bildern 302.

Gallus-Eisen-Copirverfahren 234.
Gallussäure zum Tintenprocess 234.
Gelatine und chromsaure Salze zur Anthrakotypie 257.
— zur Vorpräparation von Platinotyppapier 272.

Gerbsäure s. Tannin.
Glycerin in Platinpapier 290.
Gummi- und chromsaure Salze zur Negrographie 265.
— und Eisensalze in der Cyanotypie 196.
Goldsalze zu Copirprocessen 196.
— und Eisensalze 196.

Heliogravure mittels Dämpfen 301.

Joddämpfe, Uebertragung von Zeichnungen mit 299.
Iridiumsalze 299.

Kaliumplatinchlorür s. Platin.
Kupfersalze in Copirverfahren 215.

Leimung von Papier 272.
Lichtpausen 178.
— mittels Cyanotypie 220. 228.
— — Pellet's Process 228.
— — Tintenprocess 235. 239.
— — Chromverbindungen 243.
— — Anilindruck 248.
— — Einstaubverfahren 253.
— — Anthrakotypie 257.
— — Negrographie 264.

Maschinen für Präparation von Lichtpauspapier 226.

Naphtylamin zum Lichtpausprocess 249.
Negativ-Vervielfältigung mit Einstauben 255.
Negrographie 264.
Nitroprussidnatrium 189.

Oxalsäure und Eisensalze 185. 221.
Oxalsaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — -Doppelsalz 180.
— — zur Photolithographie 205.
— — zu Lichtpausen 197. 221.
Oxalsaures Kali oder Natron zum Entwickeln der Platinotypien 283. 287.

Palladiumsalze 268.
Phosphordämpfe auf Zeichnungen 299.
Phosphorsäure im Anilindruck 249.
Photanthrakotypie 257.
Photolithographie mit Eisensalzen 205.
Pigmentprocess mit Eisensalzen 205.
Platinchlorür 274.
— — -Kalium 274.
— -chlorid 269.
Platinotypie mit Hervorrufung 268.
— ohne Hervorrufung 268.
— indirecte 300.
— -Veränderungen 291.
Platinrückstände 294.
Pyrogallol 234.

Quecksilber-Dämpfe zum Uebertragen von Zeichnungen 300.
— -Salze, Lichtempfindlichkeit 187.
— — Copirverfahren mit 219. 300.
— — in Platinotypien 268. 289.

Rhodankalium s. Schwefelcyan.

Schwefeldampf, Uebertragung von Bildern mit 298.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Platinbilder 291.
Schwefelcyankalium und Eisensalze 298.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Eisenverbindungen 213. 237.

Tannin zum Tintenprocess 235.
Tintencopirprocess 234. 239.

Uran, salpetersaures 181. 208.
Urancollodion 210.
Uransalze, Lichtempfindlichkeit 181. 207.
— Copirverfahren damit 206. 210.
— und Eisensalze 234.

Vanadinsäure beim Anilindruck 251.

Weinsäure und Eisenchlorid 202.
— im Tintenprocess 234.
Weinsaures Eisenoxyd 193. 194. 221.
Wothlytypie 191.

Zauberphotographie mit Eisensalzen 193.

Das

Pigmentverfahren

und die

Heliogravure.

Von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

k. k. Director der Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien,
k. k. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Mit 31 Holzschnitten.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1896.

Vorwort zum vorliegenden Hefte über „Pigmentverfahren und Heliogravure“.

Die Photographie mit Chromaten ist die Basis der modernen photomechanischen Reproduction geworden, welche eine Umwälzung der gesammten graphischen Production unseres Zeitalters herbeiführte. Wenn auch die Behandlung der photomechanischen Druckverfahren nicht im Plane dieses Werkes liegt, so bildet doch der Pigmentdruck einen Uebergang zu denselben und deshalb wurde der photochemischen Grundlage dieses Processes ein grösserer Raum zugewiesen und an dem zunächst liegenden Beispiele: der heliographischen Aetzung, das Wesen dieser Processe eingehend erörtert.

So kam es, dass, neben der vollständigen Beschreibung des Pigmentprocesses, die Heliogravure in dieses Heft aufgenommen wurde. Um die Anschaulichkeit zu erhöhen, wurde eine Darstellung der verschiedenen Aetzstufen bei der Heliogravure beigegeben, nebst anderen Illustrationen. Jedoch geschah dies, um die Anschaffungskosten nicht allzusehr zu erhöhen, nur bei einer besonderen illustrirten Ausgabe, welche in Form eines Ergänzungsheftes die folgenden Illustrationen enthält:

1. Pigmentdrucke mit doppelter Uebertragung mittels Hanfstängl's Pigment- und Uebertragungspapier von Hofphotograph Hofrath Hanfstängl in München;
2. Pigmentdruck (einfache Uebertragung) auf rauhem Papier von der Londoner Autotyp-Company (nach einer Landschaftsaufnahme von Lieut.-Col. J. Gale);
3. Cuprotypie mit Hilfe von Pigmentdruck von K. Klič vom Jahre 1884 (Buchdruck-Cliché).
4. Chalkotypie der Kaiserl. Reichsdruckerei in Berlin vom Jahre 1887 (Buchdruck-Cliché);
5. Heliogravure nach Klič's Methode, dargestellt in vier Aetzstufen;
6. Porträt von Mungo Ponton; Heliogravure von K. Klič vom Jahre 1882;

7. Porträt von Poitevin.
8. Porträt von J. W. Swan (beides in Heliogravure);
9. Rembrandt-Heliogravure mit Anwendung eines Rasters von Hofphotograph J. Löwy in Wien.
10. Strich-Heliogravure nach der Methode von Regierungsrath Fritz, Vice-Director der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Aber auch ohne diese Illustrationsbeilagen ist der Text des Buches klar verständlich und dürfte manchem Experimentator ein sicherer Führer durch die mannigfachen Processe sein, welche ihren Ausgangspunkt im Pigmentverfahren haben.

Der Verfasser.

ZWEIUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

GESCHICHTE DES PIGMENTVERFAHRENS.

Im Jahre 1798 entdeckte Vauquelin das Chrom und die Chromsäure und machte zugleich die Beobachtung, dass die Chromsäure mit Silber ein carminrothes Salz bildet, welches im Lichte dunkler wird.[1])

Prof. Suckow[2]) war der erste, welcher im Jahre 1832 beobachtete, dass chromsaure Salze auch bei Abwesenheit von Silber lichtempfindlich sind, wenn man organische Substanzen zusetzt, indem dann im Lichte die niedrigere (grüne) Oxydationsstufe des Chroms entsteht; er beschrieb aber nur die Lichtempfindlichkeit der Chromate bei Gegenwart von Zucker, ohne an die Anwendung zur Herstellung von Lichtbildern zu denken.

Erst als durch die Erfindung der Daguerreotypie von vielen Seiten Versuche mit lichtempfindlichen Salzen unternommen wurden, begann der Engländer Ponton[3]) im Jahre 1839 seine Versuche wieder mit chromsaurem Silber, offenbar an Vauquelin's Angaben anknüpfend; Ponton versuchte, die Lichtempfindlichkeit des Silberchromates photographisch zu verwerthen und machte bei diesen Versuchen die Beobachtung, dass Papier mit doppelt chromsaurem Kali getränkt (auch bei Abwesenheit von Silbersalzen), durch die Lichtstrahlen gefärbt werde. Ponton beschreibt diese Versuche im Jahre 1839 in seinem Berichte an die „Royal Society of Scottish artists":[4]) Ponton tränkte Papier mit concentrirter Auflösung von Kaliumbichromat, trocknete es rasch am Feuer, worauf es sich an der Sonne dunkelorange färbt und wodurch

1) Vergl. Eder, Geschichte der Photochemie, Bd. I, S. 51 dieses Werkes.

2) Eder, a. a. O. S. 94.

3) Mungo Ponton, geboren im Jahre 1801 in England, starb am 3. August 1880 in Clifton. (Das Porträt Ponton's ist der illustrirten Ausgabe dieses Werkes beigegeben.)

4) Edinb. new philosoph. Journ. 1839, S. 169.

eine darauf gelegte Zeichnung gelb auf orangefarbigem Grunde erscheint. Die Färbung ist desto intensiver, je rascher man das Papier bei vollkommener Sättigung der Lösung getrocknet hat. Fixirt wird das Bild durch blosses Auswaschen, indem das von der Sonne gefärbte Salz seine Auflöslichkeit im Wasser verliert. Ponton meint, dass Chromsäure, welche dunkelroth ist, durch das Licht in Freiheit gesetzt werde und sich mit dem Papiere verbinde, denn neutrales chromsaures Kali zeigt keine solche Veränderung.[1]) Für die Camera obscura war dieses Papier nicht empfindlich genug. Wenn man das zweifach chromsaure Kali zugleich mit schwefelsaurem Indigo anwendet, färbt sich die Zeichnung und der Grund in verschiedenen Nuancen von Grün, wobei sich für die Zeichnung ein dunklerer Ton erzielen lassen soll, als jener des Grundes.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, entdeckte Ponton also die Farbenveränderung des mit Bichromat getränkten Papieres; das Wesen des hierbei vor sich gehenden chemischen Vorganges wurde allerdings von ihm unrichtig aufgefasst — offenbar, weil ihm die correctere Erklärung der photochemischen Zersetzung der Chromate durch Suckow unbekannt geblieben war. Auch erkannte Ponton die für die Photographie viel wichtigere Lichtempfindlichkeit der Gemenge von Kaliumbichromat mit Gelatine, Gummi etc. keineswegs, sondern diese Entdeckung wurde erst später gemacht.[2])

Becquerel versuchte das Verfahren Ponton's zu verbessern und arbeitete auf das deutlichere Sichtbarwerden des Chrombildes hin.[3])

Becquerel hatte nämlich die Bemerkung gemacht, dass mit Stärkemehl geleimtes Papier sich am besten zu den Versuchen eigne, indem die Chromsäure auf das Stärkemehl einwirkt, so zwar, dass, wenn man ein Ponton'sches Bild, worauf nach dem Fixiren die Zeichnung weiss auf orangem Grund erscheint, in eine schwache weingeistige Jodauflösung taucht, die vom Lichte nicht getroffenen Stellen sich blau färben,

---

1) Diese Beobachtung war nicht ganz richtig, denn Kaliummonochromat auf Papier zeigt keine gänzliche Unempfindlichkeit gegen Licht, sondern nur eine wesentlich geringere, als Bichromat. (Eder.)

2) Diese Bemerkung muss mit Bezug auf manche oberflächliche und irrthümliche Schilderung der historischen Entwickelung der Photographie mit Chromsalzen gemacht werden, in welcher es fälschlich heisst: Ponton sei der Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Chromgelatine. Solche Irrthümer über die Entdeckungsgeschichte der Chromatphotographie schreiben leider manche Autoren von einander ab und schleppen sie dadurch in die Literatur ein. Die fehlerhafteste Schilderung findet sich namentlich in einer ganz unverlässlichen sogenannten „Geschichte der Photographie" (1891) von Schiendl abgedruckt, was ich in der „Photogr. Correspondenz" (1891. S. 151) ausführlich auseinandersetzte.

3) Comptes rendus. 1840. Bd. 10, S. 469.

während dieses mit den vom Lichte afficirten Stellen nicht der Fall ist. Durch öfteres Eintauchen in die Jodlösung, aber nicht durch Verstärkung derselben, kann man die Zeichnung so satt machen, als man will, wodurch sie, da die Schatten blau werden, im gehörigen Lichteffecte erscheint. Nach dem Trocknen des Papieres geht die blaue Farbe in eine violette über, was verhindert werden soll, wenn man die noch feuchte Zeichnung mit arabischem Gummi überzieht. Das mit chromsaurem Kali überzogene Papier ist übrigens nur in trockenem Zustande sehr empfindlich, fügt Becquerel seinen Mittheilungen hinzu — eine sehr correcte Beobachtung, welche später oftmals bestätigt wurde; für Aufnahmen mittels der Camera fand er die Lichtempfindlichkeit zu gering. Auch Hunt's Versuche (1843), mittels eines Gemisches von Kaliumbichromat und Kupfervitriol eine bessere Auscopirmethode auf Papier zu finden[1]) (sogen. „Chromatyp-Process"), führten zu keinem practischen Ergebnisse, ebensowenig dessen Chromo-Cyanotyp-Process, bei welchem Hunt ein Gemisch von Kaliumbichromat und Blutlaugensalz auf Papier auftrug.[2])

Der Entdecker der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Kaliumbichromat und Gelatine ist Fox Talbot, welcher am 29. October 1852 ein englisches Patent zur Herstellung von photographischer Stahlätzung mit Hilfe dieser Chromat-Mischung nahm und sein Verfahren in den französischen „Comptes rendus" im Jahre 1853 genau publicirte und bekannt machte, dass Chromat-Gelatine im Lichte unlöslich wird,[3]) d. h. die Quellbarkeit in kaltem Wasser verliert. In der betreffenden Abhandlung, welche den Titel „Gravure Photographique sur l'acier" führt, beschreibt Talbot als lichtempfindliche Schichte: Leim und Kaliumbichromat, welches er auf eine polirte Stahlplatte auftrug und mittels einer Weingeistlampe trocknete, darauf legte er ein Diapositiv, copirte in der Sonne einige Minuten, bis die Abbildung „gelb auf braunem Grunde" entstand, wusch mit Wasser, wonach das Lichtbild (nach Talbot's genauer Beschreibung) „meist etwas erhaben hervortritt, da an den vom Lichte veränderten Stellen das Wasser das Chromsalz wegnimmt und die Leimschicht etwas aufquellen macht." Durch diese Schicht hindurch ätzte Talbot mittels Platinchloridlösung. Um Halbtonbilder zu ätzen, brachte Talbot zwischen Diapositiv und empfindliche Schicht einen feinen Netzstoff (schwarze Gaze) und legte somit das

1) Hunt's Researches on Light. 1854. S. 175. Athenäum. 1843. Nr. 826. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 90, S. 413.

2) Vergl. Hunt's Manual of Photogr.

3) Compt. rendus. Bd. 36, S. 780. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 128, S. 296. — Auf Seite 145 (Bd. I, Erste Hälfte) dieses Werkes ist das Publicationsjahr 1853 an Stelle des Erfindungsjahres gesetzt, was zu corrigiren ist.

Fundament zu dem späteren Rasterverfahren; er bemerkt, dass man auch Photozinkotypien und Photolithographien mittels dieses Processes erhalten könne und erwähnt dies in der englischen Patentbeschreibung.

Die Talbot'sche Beobachtung der Quellbarkeit der belichteten Chromat-Gelatine in Wasser, nutzte Paul Pretsch (1854) in Wien zu einer heliographischen Methode aus, indem er eine Platte mit Leim, Kaliumbichromat und Silberverbindungen überzog, belichtete, in Wasser wusch und das erzielte Relief mittels Galvanoplastik oder Stereotypie abformte. Sein englisches Patent ist vom 9. November 1854 dadirt (No. 2373); das französische Patent erhielt Pretsch erst im Juli 1855.

Alphons Louis Poitevin[1]) studirte mit grösstem Erfolge die Reaction der Chromate mit organischen Substanzen im Lichte und erfand den Lichtdruck (1855) sowie den Pigmentdruck. Zunächst nahm Poitevin im December 1855 ein englisches Patent auf eine neue photographische Druckmethode, welche nach der Patentbeschreibung das Princip des Lichtdruckes enthält.

Poitevin erwähnt daselbst, es sei eine Mixtur von „Albumin, Fibrine, Gummi arabicum, Gelatine oder ähnlichen Substanzen mit Kaliumbichromat" zu machen, auf diese Schichte ein Bild zu copiren, die Platte anzufeuchten und fette Farbe aufzutragen, „welche nur an den belichteten Stellen adhärire"; man könne den so erhaltenen Druck auf dieser zuerst erzeugten Bildfläche belassen oder nach der Art der Lithographien Abdrücke davon herstellen und verschiedene Unterlagen, z. B. lithographische Steine, Metall, Glas, Holz etc. zur Bilderzeugung verwenden. Ferner erwähnt Poitevin in derselben Patentbeschreibung: man könne farbige Copien erhalten, wenn man eine Farbe (Pigment) mit einer der oben genannten Mixturen vermenge und nach der Belichtung, die nicht vom Lichte veränderten Stellen wegwasche. Man könne Copien in verschiedenen Farben mittels dieser Methode herstellen.

Photographische Drucke, welche nach diesem Patente hergestellt waren,[2]) stellte Poitevin in der Pariser „Exposition universelle" im

---

1) Poitevin war im Jahre 1819 zu Conflans im Sarthe-Departement geboren, wurde 1843 Ingenieur und Chemiker und befasste sich seit 1848 mit photographischen Versuchen in Paris, errichtete daselbst im October 1855 eine photolithographische Druckerei und legte den Grund zum Pigmentverfahren etc. (s. o.). In den letzten Jahren seines Lebens zog er sich wieder in seinen Geburtsort zurück, wo er in sehr bescheidenen Verhältnissen lebte und am 4. März 1882 starb (s. Phot. Archiv. 1882. S. 76; ferner: „Poitevin, Traité des Impressions photographiques". Paris. 1883. 2. Aufl.).

2) Als Färbemittel war Tusche benutzt (s. Simpson, Swan's Pigmentdruck. Deutsch von Vogel. Berlin 1868. S. 10).

Jahre 1855 aus; diese Methoden und die in der Patentbeschreibung ausgesprochenen Principien repräsentiren aber unzweifelhaft die Grundlagen des Lichtdruckes und des Pigmentdruckes und wir müssen in Poitevin den hervorragendsten Erfinder dieser photographischen Methoden, nebst Talbot und Pretsch[1]) ehren.

Da wir es in dem vorliegenden Hefte zunächst mit dem Pigmentdruck zu thun haben, so wollen wir uns nur mit diesem im weiteren Verlaufe unserer Ausführung beschäftigen.

Poitevin hatte also den Grund zum Pigmentdruck gelegt; er erkannte die Verwendbarkeit von Chromat-Gelatine, sowie von entsprechenden Mischungen von Chromaten mit Gummi und Eiweiss.

Den Poitevin'schen Pigmentbildern fehlten die Halbtöne und deshalb konnte dies Verfahren keine allgemeinere Anwendung finden; obschon die Thatsache, dass hierbei beliebige Pigmente von verschiedenen Farbentönen und guter Haltbarkeit zur Bilderzeugung gewählt werden konnten, allgemeines Aufsehen und ungetheilte Anerkennung fand.

Die von Poitevin im Jahre 1855 ausgestellten photographischen Copien mittels Druckerschwärze (s. o. S. 310) hatten, so unvollkommen sie auch waren, die Aufmerksamkeit des Herzogs von Luynes in Paris erregt, welcher hierin die Möglichkeit erblickte, unveränderliche Drucke zu billigem Preise auf photographischem Wege herzustellen. Um die Lösung dieses Problems zu beschleunigen, gab derselbe im Jahre 1856 eine fruchtbare Anregung, indem er Preisaufgaben zur Herstellung unveränderlicher photographischer Drucke stellte.[2]) Ein Preis von 8000 Franken betraf die Lösung der Aufgabe: Lichtbilder mittels der Kupferdruck- oder Steindruckpresse zu vervielfältigen (Einreichungstermin 1. Juli 1859) und als Preisrichter hatte die Société française de photographie in Paris zu fungiren; für den Fall, dass die von dieser Gesellschaft gewählte Commission keinem Bewerber den grossen Preis zuerkennen würde, so war dieselbe bevollmächtigt, einen Theil dieser Summe zur Aufmunterung denjenigen zu überweisen, welche zur Lösung der Aufgabe am meisten beigetragen haben, sei es durch Entdeckung neuer Methoden, oder durch Verbesserung der bekannten. — Ein zweiter Preis von 2000 Franken (Termin 1. Juli 1858) war demjenigen bestimmt,

---

1) Poitevin nahm wohl auch (1855) ein Patent auf eine photogalvanoplastische Methode, allein Pretsch's Patent-Ansprüche sind älteren Datums, indem Poitevin's englisches Patent zur Herstellung von galvanischen Druckformen nach Chromat-Gelatine-Reliefs vom 13. December 1855 datirt, also wesentlich später als Pretsch's analoges Patent eingereicht wurde.

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1856. S. 214.

welcher innerhalb zweier Jahre hinsichtlich des Copirens der positiven Bilder und deren Erhaltung die wichtigsten Fortschritte gemacht hat, sei es durch Entdeckung neuer Verfahrensarten oder durch ein vollständiges Studium der verschiedenen chemischen und physikalischen Wirkungen, welche bei diesen photographischen Processen eine Rolle spielen. Der damalige Vorsitzende der Pariser Photographischen Gesellschaft, der Chemiker Regnault, leitete 1856 das Programm dieses Preises mit den Worten ein: „Von allen Stoffen, die uns die Chemie kennen gelehrt hat, ist der Kohlenstoff der beständigste und derjenige, der allen chemischen Reagentien in der Temperatur unserer Atmosphäre am besten widersteht. — Der gegenwärtige Zustand der alten Manuscripte beweist uns, dass die in der Gestalt von Lampenschwarz auf dem Papiere fixirte Kohle Jahrhunderte lang unverändert bleibt. Wenn man es daher ermöglichte, photographische Bilder in Kohle herzustellen, so würde man für deren Haltbarkeit dieselbe Grundlage haben, wie für unsere gedruckten Bücher und das ist die grösste, die man hoffen und wünschen kann."

Hiermit war die Directive für Arbeiten mit Druckverfahren mittels Kohle oder Druckerschwärze gegeben, welche nicht ohne Einfluss für die Entwicklung dieser Methoden und darunter auch des Pigmentdruckes war. Bis zum Jahre 1859 waren zur Bewerbung um den Preis des Herzogs von Luynes mehrere Arbeiten eingelangt und zwar von 1. Testud de Beauregard, 2. Garnier und Salmon und 3. Pouncy.

Von den Genannten stellte Testud de Beauregard einige gute Proben aus, brach aber aus einem unbekannten Grunde ab, als er vor der Commission arbeitete; er wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt. Die Herren Garnier und Salmon arbeiteten erfolgreich vor der Commission und zwar mittels eines Einstaubverfahrens (s. u.) und Pouncy's Arbeiten wurden von der Commission nach seinen Mittheilungen geprüft, da er verhindert war, persönlich zu erscheinen.

Gelegentlich der Prüfungsarbeiten constatirte aber die von der Pariser Photographischen Gesellschaft eingesetzte Jury, dass der gemeinsame Vater aller dieser prämiirten Methoden Poitevin mit seinen oben angegebenen neuen Verfahrungsarten war.

Demgemäss erhielt auch Poitevin eine goldene Medaille; Garnier und Salomon sowie Pouncy erhielten je eine silberne Medaille.

Was die Verfahrungsarten der oben genannten Preisbewerber anbelangt, so hatte zunächst Testud de Beauregard im December 1857 einen Process mitgetheilt, welcher ähnlich dem Poitevin'schen war, jedoch mit dem Unterschiede, dass ersterer das Pigment auf die Oberfläche der Chromat-Gelatine (vor der Belichtung) auftrug, ohne es mit

der letzteren zu mischen; dadurch wollte Beauregard reine Weissen erzielen. Die Erfahrung späterer Jahre zeigte, dass seine Modification des Kohledruckes unwesentlich war und sich nicht in die Praxis einbürgerte. Im Jahre 1858 veröffentlichte Sutton eine Methode, welche sich so stark mit Poitevin's Process deckte, dass der erstere nicht in Betracht gezogen wurde. Dagegen nahm die Prüfungscommission für den Luynes'schen Preis an, dass der Engländer John Pouncy Fortschritte im Kohledruck gemacht habe. Derselbe stellte in der „London Photographic Society" im Jahre 1858 Pigmentdrucke aus (s. Journ. Phot. Soc. 1858. December, S. 91), deren Darstellung er damals geheim hielt. Er nahm jedoch gleichzeitig (de dato 10. April 1858 No. 780) ein englisches Patent auf dieses Verfahren, nach welchem hervorgeht, dass er „vegetabilische Kohle, Gummi arabicum und Kaliumbichromat" als Bildschichte für die Papierpräparation verwendete oder die Kohle durch Bitumen oder andere Pigmente ersetzte, um lichtechte Photographien zu erhalten. Dass Pouncy's Pigmentdrucke thatsächlich in dieser Weise hergestellt worden waren, geht aus einem Briefe seines Mitarbeiters Portbury hervor, welchen dieser am 23. November 1860 in der „Photographic News" veröffentlichte. — Dieser Pigmentprocess mittels Gummi arabicum und Chromaten ist jedoch schon von Poitevin (s. oben) erwähnt worden und „Pouncy's Pigmentverfahren" deckt sich mit Poitevin's Patentbeschreibung.[1])

Trotzdem erhielt Pouncy wegen der guten Ausführung der Bilder einen Theil des Preises des Herzogs von Luynes zuerkannt.

Schliesslich wurden bei dieser Preisvertheilung[2]) Garnier und Salmon berücksichtigt, wegen eines Einstaubprocesses mit Chromsalzen, Zucker, Eiweiss oder Gummi und Kohlenpulver, dessen Beschreibung sie am 30. Juni 1858 zu Händen des Secretärs der Pariser Photographischen Gesellschaft deponirten und welcher thatsächlich originell war.[3])

Die Preisausschreibung des Luynes'schen Preises wurde verlängert und im Jahre 1862 erhielt Poitevin den grossen Luynes'schen Preis von 2000 Franken.

Trotz dieser erstgenannten Preisarbeiten des Jahres 1858 gelang es damals nicht, mittels des Poitevin'schen Processes Halbtonbilder tadellos zu reproduciren, sondern der Erfolg beschränkte sich auf die Wiedergabe linearer Zeichnungen.

---

1) Auch Seely, der Herausgeber des American Journal of Photography, schlug die Verwendung von Chromat-Gummi vor (1858), ohne damit etwas Neues zu sagen.

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1862. S. 99.

3) S. Eder's Handbuch. Bd. IV, Heft 13.

Den Grund, warum beim Poitevin'schen Pigmentprocess und allen ähnlichen Methoden, bei welchen das Bild an der Schichtoberfläche ergänzt und durch Wegwaschen der unveränderten Partikel fixirt wird, die Halbtöne zerstört werden, erkannte zuerst Abbé Laborde,[1]) welcher (gelegentlich der Besprechung seines, im Uebrigen nicht verwerthbaren Verfahrens mit Leinöl und Bleioxyd, bei welchem das Leinöl im Lichte seine Löslichkeit in Aether einbüsst), sagte: „Man muss in der empfindlichen Schichte, so dünn sie auch ist, zwei verschiedene Flächen annehmen, eine äussere und eine innere, die mit dem Papiere in Contact ist. Die Lichtwirkung beginnt an der oberen Fläche, setzt sich aber in den Halbtönen nicht bis zur inneren Oberfläche fort; beim Waschen verlieren also die Halbtöne ihren Halt am Papier und werden fortgeschwemmt." Für die Pigmentdrucke und alle analogen Processe mittels Gelatine, Gummi und Chromat etc. beschrieb Fargier[2]) diese Erscheinung zuerst ausführlich und gründlich (s. weiter unten).

Nachdem Laborde die Ursache der Zerstörnng der Halbtöne beim Poitevin'schen Pigmentprocess erkannt hatte, schlug J. C. Burnett am 22. November 1858 im „Photographic Journal" Bd. V, S. 84 ein Mittel zur Abhilfe vor, indem er ganz richtig bemerkte, dass man das Pigmentpapier von der Rückseite belichten müsse, damit die Pigmentbildstellen an der Unterlage haften. Er erwähnt dies mit den Worten: „In einem von der Vorder- oder präparirten Seite her belichteten Papiere ist eine Entwickelung der Halbtöne unmöglich, weil dieselben nur an der Oberfläche unlöslich sind, also eine Zeit lang die darunter liegende lösliche Schicht vor der Einwirkung des warmen Wassers bewahren, nach längerer Einwirkung aber, wenn diese sich lösen, zugleich mit fortgeschwemmt werden und weisses Papier zurückbleibt." Da das gewöhnliche Papier starkes Korn zeigt, sich bei der Belichtung infolge des Gehaltes an aufgesaugtem Chromat bald bräunt und das Eindringen des Lichtes zur Pigmentschicht beeinträchtigt, so schlug Blair of Perth mit Wachs getränktes Papier zur Präparation von Pigmentpapier vor, indem er Chromat-Gummischichten mit Kohle zur Schicht-Erzeugung benutzte;[3]) Davies hatte aus diesem Grunde mit Glimmer experimentirt.[4])

Alle diese Methoden aber, bei welchen durch die Papierschichte belichtet werden muss, gaben nicht die gewünschte Feinheit und Schärfe der Bilder, weshalb Fargier zum ersten Male auf die Idee kam, die

1) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1858. S. 213. Liesegang, der Kohledruck (1884). S. 8.

2) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1860. S. 314.

3) Photographic Notes. 1859. Bd. IV, S. 331.

4) Bull. Soc. franç. 1864. S. 271.

belichtete Chromat-Pigmentschichte mit der Bildfläche auf eine andere Unterlage zu übertragen und hierbei das Oberflächenbild festzuhalten. Fargier's im September 1860 in Frankreich patentirter Pigmentdruckprocess bestand darin, dass er die mit Chromat empfindlich gemachte Pigment-Gelatine-Schichte belichtete, dann Collodion aufgoss und die Platte in warmes Wasser tauchte, worin sich die nicht belichtete Gelatine löste, während die im Lichte unlöslich gewordenen Bildstellen mit allen Details und Halbtönen am Collodion haften blieben, welches sich in Hautform von der ersten Unterlage ablöste und auf eine andere Unterlage (z. B. ein Blatt Papier) übertragen wurde.

Durch Fargier's Process war es möglich, gute Pigmentbilder mittels eines Uebertragungsprocesses mit allen Feinheiten und Halbtönen herzustellen und auf beliebige Unterlagen zu übertragen.

Fargier gab gleichzeitig[1]) eine vortreffliche Beschreibung der inneren photographischen Vorgänge beim Copiren und Entwickeln von Pigmentbildern und den Ursachen der Schwierigkeit der Halbtonerzeugung, die wir hier ausführlicher wiedergeben wollen. Er schreibt:

„Die Schwärze, welche mit dem Gummi oder dem Leim gemischt wird, ist keine Auflösung, sondern ein Stoff in Suspension, welcher nie fein genug ist, um in die Poren oder selbst in den Brei des Papieres einzudringen, folglich immer an der Oberfläche des Papieres bleibt und mit dem Gummi ein Häutchen von einer gewissen Dicke bildet. Wie dünn nun auch dieses Häutchen ist, das Licht wirkt nicht gleichzeitig auf die ganze Dicke desselben ein. Das Licht wirkt seiner Intensität gemäss; diese Intensität ist an der Oberfläche des Häutchens am grössten und nimmt mit der Dicke allmählich ab; das Gerinnen des Häutchens muss daher an der Oberfläche anfangen und sich nach und nach in das Innere fortsetzen, in dem Verhältnisse, in welchem die Belichtung verlängert wird. Es ergibt sich aus diesen Thatsachen, dass das Bild, welches sich auf dem, auf Papier aufgetragenen Gummi bildet, wie oben, nicht unmittelbar von dem Papiere getragen wird, sondern von dem Gummi, auf welches das Licht nicht eingewirkt hat und das also löslich geblieben ist. Es versteht sich, dass ein solches Bild beim Waschen mit Wasser verschwinden musste, wenigstens in den Halbtönen, welche der wesentlichste Bestandtheil desselben sind; denn die tiefschwarzen Stellen, welche das Licht ganz durchdrungen hat, ruhen unmittelbar auf dem Papier und bleiben dort."

---

1) Bull. Soc. franç. 1860. S. 314. Brit. Journ. Bd. VII, S. 214. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1860. Bd. II, S. 143.

„Wenn man aber das nach obiger Anweisung bereitete Papierblatt auf das Negativ legt und zwar nicht auf die gummirte Seite, sondern auf die entgegengesetzte, so dass das Licht, wenn es durch die Platte geht, zuerst das Papier durchdringen muss, ehe es zum Gummi gelangt, so beginnt das Gerinnen an der Oberfläche, welche in Berührung mit dem Papiere ist und das Bild wird im Ganzen nach dem Waschen auf dem Papiere fixirt bleiben. Auf diese Art habe ich meine ersten Bilder erhalten. Aber dieses Mittel hat einige Uebelstände; die Belichtungsdauer ist zu lang, die Bilder sind verkehrt und hauptsächlich sind sie maserig oder körnig, weil die Durchsichtigkeit des Papieres nicht überall gleich ist.“

„Ich habe daher Leim statt Gummi und Collod statt Papier genommen.“

„Die beistehende Fig. 108 wird die Theorie, welche ich eben auseinander gesetzt habe, leicht verständlich machen; sie stellt den Querschnitt einer Platte dar, welche ein Häutchen von empfindlichem Leim trägt. *G G* ist die Dicke der Platte, *ABCD* die Dicke des Leimes. Wenn man dem Lichte die Oberfläche *AB* darbietet, wird die Lichtwirkung an dieser Oberfläche beginnen und um so tiefer in den Leim eindringen, je lebhafter und andauernder diese Einwirkung ist. Der geronnene Theil wird z. B. die Gestalt *AIEIB* annehmen und das Bild herstellen. Aber da sich dieses Bild auf den löslich gebliebenen Theil *SS* stützt, so wird es im Waschen verschwinden. Es wird eben nur jener Theil bleiben, welcher bei *E* auf der Platte *GG* ruht.“

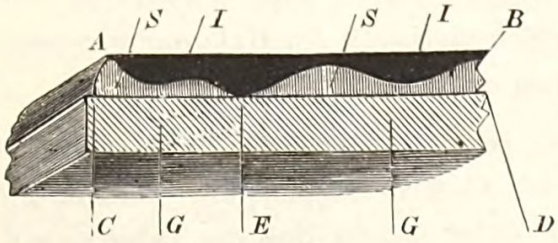


Fig. 108.

„Wenn ich aber vor dem Waschen auf die Oberfläche *AB* eine Collodschicht giesse, ist es leicht zu begreifen, dass das Bild *II* durch das Collod während des Waschens zurückgehalten werden, und sich von der Platte *G G* losmachen wird.“

„Dies ist der Charakter meines Verfahrens. Dabei muss ich noch bemerken, dass dasselbe Schwierigkeiten hat, welche man in einer Beschreibung nicht darlegen kann, dass man sich also durch einige misslungene Versuche nicht abschrecken lassen darf.“

Fargier legte der Pariser Photographischen Gesellschaft wiederholt Proben von Pigmentbildern vor (1861) und erhielt für seine Studien auf dem Gebiete des Pigmentdruckes und seine ingeniösen Verbesserungen desselben im Jahre 1862 einen Preis von 600 Franken von derselben (Bull. Soc. franç. Phot. 1862. S. 101).

Blaire stellte (1864) mehrfach Pigmentdrucke, welche er nach Fargier's Methode herstellte, in Paris aus; er empfahl besonders Gemische von Gelatine mit $^1/_{10}$ Kaliumbichromat und chinesischer Tusche.[1])

Ein wichtiger Schritt in der Entwickelung des Pigmentverfahrens geschah durch den Engländer J. W. Swan, welcher den Uebertragungsprocess einführte.

Joseph Wilson Swan in New Castle verbesserte das Pigmentverfahren und arbeitete mit unermüdlicher Ausdauer an der Vervollkommnung dieser Methode; man verdankt den grössten Theil der praktischen Erfolge, welche man später mit dem Pigmentverfahren erzielte, den Bemühungen Swan's.

Im Jahre 1864 führte nämlich Joseph Wilson Swan eine wesentliche Verbesserung im Pigmentverfahren ein,[2]) dadurch, dass er aus der Mischung von Gelatine, Farbstoff und Zucker das Bichromat wegliess, welches in diesen Gemischen sich rasch zersetzt und nach wenigen Tagen durch Selbstzersetzung das Papier unbrauchbar (unlöslich) macht. Swan sensibilisirte das im Vorrathe hergestellte Pigmentpapier erst vor dem Gebrauche durch Baden in Bichromatlösung, trocknete, copirte und klebte die Bildschicht mittels Benzol-Kautschuklösung auf die definitive Unterlage (Papier etc.). In warmem Wasser geschah die Entwickelung, das Pigmentbild blieb am Kautschukpapier und konnte von da wieder auf weisses gelatinirtes Papier übertragen werden (englisches Patent vom 29. Februar 1864; Phot. News. 1864. S. 85).

Die beste Beschreibung von Swan's Process findet sich in seiner Patentbeschreibung, welche wir im Nachstehenden ausführlich mittheilen:

„Meine (Swan's) Erfindung bezieht sich auf diejenige photographische Druckart, welche wir Kohle- oder Pigmentdruck nennen. Bei dieser Art von Drucken wird Kohle oder ein anderer Farbstoff durch Einwirkung des Lichtes fixirt, welches durch ein Negativ auf eine Fläche fällt, die aus Gelatine oder einer ähnlichen Substanz besteht, mit Kohle oder einem anderen Pigment gefärbt und mittels Kaliumbichromat oder Ammoniak oder eines anderen chemischen Stoffes von derselben photographischen Eigenschaft lichtempfindlich gemacht wird. Diejenigen Theile der gefärbten und empfindlichen Gelatineschicht, welche durch dunkle oder halbdunkle Theile des Negativs geschützt sind, werden später durch Wasser fortgewaschen, während diejenigen Theile, welche durch das Licht unlöslich geworden sind, bleiben und den Druck bilden.

---

1) Bull. Soc. franç. 1864. S. 233 und 313.

2) J. W. Swan selbst beschreibt in Eder's „Jahrb. f. Photogr." für 1894. S. 275 seinen Antheil an der Erfindung des Pigmentverfahrens.

Diese Art photographischen Druckens, obgleich sie eine grosse Dauerhaftigkeit erzielt und die Mittel bietet, jeden gewünschten Ton oder Farbe für den Druck zu sichern, hat noch nicht allgemeine Anwendung gefunden, weil es bisher so ausserordentlich schwer war, mit derselben feine Details und vollständige Abstufung von Licht und Schatten zu erhalten."

„Diese Schwierigkeiten machten sich besonders geltend bei Versuchen, Papier mit einem Ueberzuge von gefärbter Gelatine anzuwenden und hatten ihren Grund darin, dass gewisse Theile des gefärbten Ueberzuges, welche unter der vom Lichte getroffenen Schicht lagen, fortgewaschen werden mussten und dass die bisher gewohnte Anwendung des Papieres nicht nur als Träger der gefärbten Schicht, sondern auch später als Unterlage oder Grund des Druckes, dem Fortwaschen der inneren Theile der gefärbten Schicht im Wege war und so die Gewinnung von Halbtönen verhinderte."

„Meine Erfindung besteht nun in der Herstellung von Blättern, welche sich zu dem angegebenen Druckverfahren eignen, indem sie aus gefärbter Gelatine bestehen oder so mit derselben präparirt sind, dass ihre Construction nicht nur beim Drucken dem Lichte freien Zutritt zu der einen Fläche der gefärbten Gelatine gestatten, sondern auch beim Entwickeln das Wasser zur entgegengesetzten Seite zulsssen und so ein unbehindertes Entfernen der unveränderten Stoffe ermöglichen."

„Ich gelange zu diesem Resultat, indem ich das Papier entweder gar nicht oder nur als Hintergrund und zeitweisen Träger der gefärbten Gelatine anwende, da das so benutzte Papier sich beim Entwickeln gänzlich von der Gelatine ablöst und schliesslich keinen Theil des Bildes ausmacht."

„Meine Erfindung besteht ferner in einer eigenthümlichen Anwendung der präparirten Blätter, wobei besserer Halbton und Klarheit des Druckes erzielt werden, ferner in einem Verfahren, den Druck nach dem Entwickeln von einer temporären auf eine permanente Unterlage zu übertragen, wobei man die Stellung des Bildes in Bezug auf rechts und links vollkommen in seiner Gewalt hat. Zur Darstellung der erwähnten präparirten Bilder mache ich eine Gelatinelösung und setze dieser, um den Blättern Geschmeidigkeit zu geben, Zucker oder Glycerin zu. Zu derselben Lösung kommt noch ein kohlehaltiger oder ein anderer färbender Stoff, entweder in fein vertheiltem Zustande, wie man ihn beim Aquarellmalen benutzt, oder in einer Lösung, oder zum Theil fein gepulvert, zum Theil gelöst."

„Aus dieser gefärbten Gelatinelösung fertige ich Blätter oder Häutchen in unten beschriebener Weise und mache dieselben lichtempfindlich, entweder schon während der Darstellung, indem ich zu der Gelatinemischung doppeltchromsaures Ammoniak oder einen Körper von ähn-

lichen Eigenschaften setze, oder aber nach der Darstellung, indem ich die nicht empfindlichen Blätter mit einer Chromsalzlösung behandle. In künftigen Fällen werde ich das doppeltchromsaure Kali oder Ammoniak einfach den „Sensibilisator", die gefärbte Gelatinemasse aber die „Schicht" nennen. Wenn die darzustellende Schicht sogleich benutzt werden soll, so mische ich Sensibilisator und Gelatine; soll aber die Schicht zu künftigem Gebrauche aufbewahrt werden, so ziehe ich es vor, den Sensibilisator fortzulassen, um erst beim Gebrauche die Schicht lichtempfindlich zu machen."

„Jeder Chemiker wird begreifen, dass, ohne wesentlich den Erfolg zu beeinflussen, die Zusammensetzung der Gelatinemischung dadurch verändert werden kann, dass man andere organische Stoffe von ähnlichem Verhalten zum Licht hinzusetzt oder substituirt. Solche sind Gummi arabicum, Eiweiss, Dextrin, welche gelegentlich angewendet werden können, um den Charakter der Schichtmischung zu verändern. Gewöhnlich bereite ich diese Mischung folgendermassen: Ich löse 2 Theile Gelatine in 8 Theilen heissem Wasser und versetze diese Lösung mit 1 Theil Zucker und soviel Farbstoff in fein vertheiltem oder gelöstem Zustande, als zur Darstellung eines photographischen Druckbildes mit richtiger Schattenabstufung erforderlich ist. Die erforderliche Menge richtet sich nach der Natur des Farbstoffs und nach dem Charakter des zum Drucken angewendeten Negativs. Wo der Farbstoff gänzlich oder zum grössten Theile aus Kohle bestehen soll, da ziehe ich es vor, Lampenschwarz, fein gerieben und wie zum Aquarellmalen präparirt, oder auch Tusche anzuwenden, und wenn das Schwarz noch modificirt werden soll, so mische ich es mit einer anderen, dem Zweck entsprechenden Farbe. So erhalte ich das Purpurschwarz, indem ich die Kohle mit Indigo und Carmoisinlack oder einer passenden Anilinfarbe mische; ist die Farbe ein fester Stoff in fein vertheiltem Zustande, wie Lampenruss oder Tusche, so rühre ich sie in Wasser oder einer anderen neutralen Flüssigkeit ein, welche den Stoff suspendirt zu erhalten vermag; und nachdem die gröberen Theile zu Boden gefallen, setze ich die nöthige Menge von dieser Aufschwemmung zur Gelatinelösung. Bei einer Schicht, die mit einem „schwachen" Negative gedruckt werden soll, verstärke ich die Menge des Farbstoffs und ich vermindere dieselbe, wo das Negativ den entgegengesetzten Charakter trägt."

„Um eine empfindliche Schicht zu bereiten, setze ich zu der Mischung eine grössere oder kleinere Menge des Sensibilisators, je nach dem Grade der Empfindlichkeit, den ich der Schicht geben will. Für gewöhnliche Zwecke, und wenn die Schichtmischung nach obiger Vorschrift bereitet worden ist, setze ich (unmittelbar vor der Bereitung der Schicht) zu

10 Theilen derselben 1 Theil einer gesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Ammoniak. Ich filtrire die Lösung durch feinen Mousselin oder Flanell und erhalte sie durch Hitze während der Bereitung der Schicht in flüssigem Zustande. Alle Operationen mit der Schichtmischung werden, nachdem der Sensibilisator hinzugekommen, in gelbem oder nicht actinischem Lichte ausgeführt. Um die Ablösung der Schicht von der Glasplatte, auf welcher sie gebildet wird, zu erleichtern, erhält letztere entweder einen Collodionüberzug, oder sie wird mit Ochsengalle behandelt und dann getrocknet. Falls Collodion gebraucht wird, kann dieses aus 10 Gran Schiessbaumwolle, in $^1/_2$ Unze Aether und $^1/_2$ Unze Alkohol bestehen. Gewöhnlich bilde ich die Schicht auf einer geraden Fläche von Spiegelglas, zuweilen können aber auch Flächen von cylindrischer oder anderer Form mit Vortheil benutzt werden. Ehe ich die empfindliche Mischung auftrage, bringe ich die Platte in eine horizontale Lage und erhitze sie auf 100 Grad Fahr., welche Temperatur auch die Mischung haben muss. Die Menge der aufgetragenen Schichtmischung wechselt mit den Umständen, beträgt aber gewöhnlich 2 Unzen auf jeden Quadratfuss. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe eines Glasstabes oder eines weichen Pinsels über die ganze Fläche verbreitet, doch muss Sorge getragen werden, dass sich hierbei keine Luftblasen bilden und dass die Platte in ihrer horizontalen Lage bleibe, bis der Ueberzug geronnen ist. Habe ich eine Cylinderfläche mit einem Ueberzuge zu versehen, so lasse ich dieselbe in einem Troge rotiren, welcher die Schichtmischung enthält, und sobald sich ein gleichmässiger Ueberzug gebildet hat, entferne ich den Trog und erhalte den Cylinder in seiner rotirenden Bewegung, bis der Ueberzug fest geworden ist. Den Trockenprocess beschleunige ich durch künstliche Mittel, wie z. B. einen trockenen Luftstrom mit Hitze, oder, indem ich die Platte in ein Zimmer bringe, worin sich gebrannter Kalk, Chlorcalcium oder ein anderer Exsiccator befindet. Sobald der Ueberzug trocken ist, mache ich rings am Rande herum oder bei einer Cylinderfläche an beiden Enden und der Länge nach einen Einschnitt, worauf sich das Ganze von einer Ecke aus leicht abziehen lässt. War die Schicht auf einen Ueberzug von Collodion aufgetragen worden, so hängen Gelatine und Collodion zusammen und bilden ein Blatt. Zuweilen lege ich erst noch ein Blatt Papier auf den Ueberzug, um ihn fester und leichter hantirbar zu machen. Gewöhnlich lege ich das Papier in feuchtem Zustande auf die trockene Gelatinefläche, lasse es antrocknen und ziehe es dann mit der daran klebenden Schicht vom Glase ab. Wenn die Fläche der Schicht nicht sehr glatt zu sein braucht und man mit mehr Leichtigkeit zu operiren wünscht, so kann man eine dicke Lage von Gelatinemischung auf ein Blatt Papier bringen, in welchem

Falle das Papier als zeitweilige Unterlage für die Schicht dient. Wenn ich die empfindliche Schicht auf einer Papierfläche bilde, so ziehe ich ein Blatt (zuweilen von bedeutender Länge) mehrmals in regelmässiger Bewegung über die flüssig erhaltene Mischung, lasse dasselbe schnell trocknen und schliesse es von schädlichem Lichteinfluss ab."

„Die in der eben beschriebenen Weise präparirte empfindliche Schicht kann nach dem Trocknen sogleich belichtet werden, und zwar geschieht dies entweder durch directe Belichtung unter einem Negativ oder in der Camera. Ich ziehe es vor, die empfindliche Schicht zwei Tage nach ihrer Bereitung zu gebrauchen. Bei der Bereitung einer nicht empfindlichen Schicht ist es nicht erforderlich, die Glasplatte vorher mit Collodion zu überziehen."

„Um die nicht empfindliche Schicht empfindlich zu machen, ziehe ich sie mit der gelatinirten Fläche über die Lösung des Sensibilisators, die zu diesem Zwecke am besten $2^1/_2$ Theile doppeltchromsaures Kali auf 100 Theile Wasser enthält. Hiernach muss die Schicht vor dem Einfluss des Lichtes bewahrt werden."

„War die beim Drucken anzuwendende Schicht auf Collodion gebildet, so wird die collodionirte Seite mit dem Negativ in Berührung gebracht oder in der Camera der Linse zugewendet. War die Schicht nicht auf Collodion gebildet, oder befindet sie sich noch auf Papier, so wird die freie Seite mit dem Negativ in Berührung gebracht, oder in der Camera der Linse zugewendet."

„Nachdem die nöthige Zeit lang belichtet worden war, nehme ich den Druck aus dem Rahmen oder der Camera und befestige das Häutchen mit der belichteten Seite nach unten gekehrt auf einem Stoff (gewöhnlich Papier), welcher während der Entwicklung als Unterlage dient, und von dem aus der Druck nach der Entwicklung auf eine andere Unterlage gebracht werden kann; zuweilen klebe ich auch den Druck sofort nach der Belichtung mit der belichteten Fläche auf den ihm bestimmten Grund, der aus Papier, Kartenpappe, Glas, Porcellan, Emaille u. s. w. bestehen kann. War die Schicht nicht vor der Belichtung mit Collodion überzogen worden, so überziehe ich sie gewöhnlich nach der Belichtung vor dem Aufkleben, doch ist dies nicht absolut nothwendig; besonders unterlasse ich dieses Ueberziehen, wenn der Druck später gefärbt werden soll. Wenn ich Collodion anwende, um die kleinen von einander getrennten Theilchen des Bildes während des Entwickelns unter einander zu verbinden, entferne ich zuweilen dasselbe mit Aether und Alkohol, nachdem der Druck auf seine letzte Unterlage gebracht worden und die Unterstützung durch ein Collodionhäutchen nicht ferner nöthig ist. Wenn ich den Druck vor dem Entwickeln auf eine vorläufige Unterlage

klebe, wende ich ein Bindemittel an, welches in dem Wasser des Entwicklers unlöslich ist, später aber durch ein passendes Mittel gelöst werden kann, oder welches so wenig Festigkeit besitzt, dass die Unterlage ohne ein Lösungsmittel entfernt werden kann."

„Die anwendbaren Bindemittel sind sehr verschiedener Art. Gewöhnlich wende ich eine Auflösung von 6 Gran Kautschuk in 1 Unze Benzol an, welcher ich zuweilen eine geringe Menge von Dammarharz oder Guttapercha zusetzte. Beim Gebrauche dieses Bindemittels ziehe ich das Häutchen mit der belichteten Seite und ebenso das als Unterlage dienende Papier darüber hin, lasse das Benzol verdunsten und presse die beiden befeuchteten Flächen, während sie noch klebrig sind, fest auf einander."

„Wenn die belichtete, aber noch nicht entwickelte Schicht auf eine Fläche geklebt wird, welche dem Bilde nicht nur als Unterstützung während der Entwickelung, sondern als bleibende Unterlage dienen soll, so ziehe ich es vor, Albumin oder Stärkekleister als Bindemittel anzuwenden; bei Anwendung des ersteren lasse ich dasselbe (durch Hitze, Alkohol oder andere Mittel) nach dem Aufkleben und vor dem Entwickeln coaguliren und mache es so für Wasser unlöslich. Wie schon erwähnt, klebe ich das Bild in jedem Falle mit derjenigen Seite auf, welche den photographischen Eindruck empfangen hat. Nachdem die Schicht aufgeklebt und das Klebemittel trocken geworden, bringe ich den Druck in ein Bad von solcher Temperatur, dass die Lösung und Entfernung der vom Lichte nicht unlöslich gemachten Theile vor sich gehen kann. Wo Papier einen Theil der ursprünglichen Schicht bildete, löst es sich bald ab, wenn das warme Wasser darauf einwirkt; dieses hat dann freien Zutritt zu der unteren Schicht, der Rückseite der gefärbten Gelatine und die löslichen Theile werden schnell aufgelöst. Auf diese Weise wird das Bild entwickelt, welches während des Druckens durch das Licht hervorgerufen wurde und der Druck bleibt auf seiner Unterlage. Ich lasse das Wasser mehrere Stunden lang auf die Bilder einwirken, damit das zersetzte doppeltchromsaure Kali so weit als möglich herausgeschafft werde. Nachdem die Bilder aus dem Bade genommen und getrocknet worden, beendige ich diejenigen, welche schon auf ihrer permanenten Unterlage sich befinden, indem ich sie presse und in der gewöhnlichen Weise beschneide. Um diejenigen Bilder, welche nur eine einstweilige Unterlage erhalten haben, auf eine andere Fläche zu übertragen, überziehe ich die Oberfläche des Drucks mit Gelatine, Gummi arabicum oder einem ähnlichen Klebstoff und lasse diesen trocknen. Darauf gebe ich dem Drucke die erforderliche Gestalt, lege ihn auf das vorher angefeuchtete Papier, auf welches er übertragen werden soll und

presse beides kräftig zusammen. Nachdem dieses Papier vollkommen trocken geworden, ziehe ich die frühere Unterlage, wenn dies ohne Schaden für das Bild geschehen kann, sanft ab; oder ich löse das Bindemittel mit Benzol oder Terpentin auf und decke die bedruckte Fläche auf, indem ich das Papier ablöse. Nachdem dann noch der Druck von allem anhaftenden Klebstoff befreit worden, beendige ich ihn durch Pressen. War der Druck mit Collodion überzogen und soll er nun mit Wasserfarben gefärbt werden, so entferne ich die Collodionhaut mittels Aether und Alkohol."

Davies übertrug Pigmentbilder durch Anpressen an Albuminpapier oder auf gewöhnliches Papier, welches mittels alkoholischer Lösung von Schellack und venetianischem Terpentin klebrig gemacht war (Mitth. der Photogr. Gesellsch. in Edinburg. 6. Juli 1864. Bull. Soc. franç. Phot. 1864. S. 275).

Im April des Jahres 1869 machte John Robert Johnson in England, welcher (mit Swan und Winsor, s. S. 324) an der Gründung der englischen Autotype Comp., deren Gegenstand Ausübung des Pigmentverfahrens war, sich betheiligt hatte, die Mittheilung über eine von ihm erfundene wesentliche Vereinfachung des Kohleverfahrens, auf welche er (de dato 3. Februar 1869) ein Patent genommen hatte. Er sensibilisirte, ähnlich wie Swan, das Pigmentpapier durch Eintauchen in 5procentige Ammoniumbichromat-Lösung. Als neu machte er die Beobachtung bekannt, dass die belichtete Gelatine-Chromat-Pigmentschicht nach dem Einweichen in Wasser die Eigenthümlichkeit annimmt, von selbst auf Glas, Carton, Holz, Metall, Wachspapier und an allen wasserdichten Flächen zu haften, wenn man sie fest andrückt (aufquetscht). Die Entwickelung kann in 38 Grad C. warmem Wasser vorgenommen werden, wobei das Papier abschwimmt und das Pigmentbild an der Fläche haftet. Natürlich erschien das Bild verkehrt, weshalb Johnson gleich einen Umkehrungsprocess erfand, mittels welchem man es von der provisorischen Unterlage auf die definitive übertragen konnte. Er überzog das Glas mit einer dünnen Gelatine-Alkohol-Lösung, übertrug hierauf das Pigmentbild, legte dann gelatinirtes Papier auf und trocknete, worauf letzteres mit dem adhärirenden Bilde vom Glase sich leicht ablöste. Aehnlich hindert Kautschuk, Guttapercha, Wachs etc. das völlige Ankleben des Bildes am Glase; er verwendete auch schon matte oder polirte Glasplatten für diesen doppelten Uebertragungsprocess und erzielte dadurch matte oder glänzende Bildflächen. Auch wasserdichtes Papier benutzte er ähnlich wie Glas zur doppelten Uebertragung und wendete ein mit unlöslicher Gelatineschicht präparirtes Papier zur definitiven Uebertragung an (Brit. Journ. Phot. 2. April 1869).

Im October 1874 führte John Robert Sawyer in England die „biegsamen provisorischen Uebertragungsschichten“ (Flexible Temporary Support) ein und liess diese Methode patentiren; sie bestand darin, dass man das Pigmentbild auf eine provisorische Unterlage („temporary support“) übertrug, welche aus Papier bestand, das zuerst mit Chromalaun haltiger Gelatine, dann mit einem zweiten Ueberzuge von Schellack und Borax oder Ammoniak versehen und satinirt war. Dieses Papier muss mit einer Auflösung von Wachs und Harz in Terpentinöl vor dem Gebrauche eingerieben werden. Darauf wird die belichtete Pigmentschicht angepresst, in warmem Wasser entwickelt, mit kaltem Wasser nachgespült, mit Alaun gegerbt und nochmals gewaschen, darauf wurde es unter Wasser auf die definitive mit adhärirender Schicht überzogene Unterlage gelegt, angepresst und nach dem Trocknen abgehoben.

Mit diesen Erfindungen war der Pigmentdruck auf jener Höhe angelangt, welche er heute einnimmt. Um die Einführung des Pigmentverfahrens haben sich in der Folge besonders Swan und der Gründer der englischen „Autotype Comp.“, W. Benyon Windsor, welcher von Swan dessen englische Patente kaufte, ferner Adolph Braun in Dornach, welcher Swan's ebensolches französisches Patent erwarb und namentlich durch die Wiedergabe der Skizzen alter Meister aus dem Pariser Louvre grosses Aufsehen machte, und Sawyer in England, Liesegang, sowie H. W. Vogel in Deutschland, sowie Lambert und Liebert in Paris, Hanfstängl in München, Monckhoven in Gent u. A. verdient gemacht.

Die chemische Grundlage, der beim Pigmentverfahren, sowie den anderen auf der Lichtempfindlichkeit der chromsauren Salze berührenden photographischen oder photomechanischen Methoden wurde durch die Untersuchungen des Verfassers im Jahre 1878 erforscht. Die Wiener photographische Gesellschaft hatte einen Preis für die beste diesen Gegenstand betreffende Abhandlung ausgeschrieben; es wurde von der zur Prüfung eingesetzten Commission die Schrift: J. M. Eder, „Ueber die Reactionen der Chromsäure und der Chromate auf Gelatine, Gummi, Zucker und andere Substanzen organischen Ursprungs in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie“ mit dem Preise gekrönt (s. Sitzungsbericht der Wiener photographischen Gesellschaft. Januar 1878). Dieser im Jahre 1878 veröffentlichten Abhandlung werden wir im Nachstehenden bei der Erklärung und Schilderung der wissenschaftlichen Grundlage der Chromatphotographie im Allgemeinen und speciell des Pigmentverfahrens folgen.

Was die Einführung des Pigmentdruckes in die Praxis anbelangt, so bezeichnet mit Recht Liesegang[1]) das Jahr 1875 als das eigent-

1) Liesegang, Der Kohledruck. Düsseldorf. 1884. S. 16.

liche Einführungsjahr des Pigmentdruckes, der bis dahin nicht so recht durchgreifen konnte, bis es den Anstrengungen zweier französischer Photographen, Lambert und Liebert, gelang, ein allgemeineres Interesse dafür wachzurufen. Lambert hatte im Jahre 1873 Patente auf ein eigenthümliches Retouchir-Verfahren für Vergrösserungen in Frankreich und England erlangt und verkaufte dies Verfahren unter dem Namen „Lambertypie" an viele hervorragende französische und englische Photographen. Einer der Käufer des Verfahrens, Herr Franck de Villecholle aus Paris, besuchte zu Anfang October 1873 Liesegang in Düsseldorf und sah dort das ihm bis dahin unbekannte Kohleverfahren in Anwendung. Im Jahre darnach bildete das Pigmentverfahren einen wichtigen Theil der „Lambertypie", wie Liesegang in Nummer 297 des „Photogr. Archiv" von 1874 ausführlich mittheilte.[1])

In der Pariser Weltausstellung von 1878 fanden sich viele Pigmentbilder, welche in vollkommener Weise hergestellt und den Silbercopien täuschend ähnlich waren. Damals arbeiteten viele französische, belgische und englische Photographen mittels des Pigmentdruckes (Porträte etc.).

In den achtziger Jahren ging die Anwendung des Pigmentdruckes im Porträt- und Landschaftsfache allmählich zurück und gegenwärtig stellen äusserst wenige derartige Ateliers ihre positiven Papierbilder mittels Pigmentdruckes her, weil sich derselbe für den gewöhnlichen Geschäftsbetrieb des Photographen als Copirverfahren weniger eignet als der Silberdruck, welcher in den modernen Formen der Chlorsilbergelatine- oder „Chlorsilber-Collodionpapiere" (Aristo-, Celloïdinpapier etc.) auch dieselbe Schnelligkeit beim Copiren gestattet als das Pigmentpapier und einfacher zu handhaben ist; auch eroberte sich für kleinere Auflagen der Platindruck einen Theil des photographischen Absatzgebietes, und es drängte der Lichtdruck und die Heliogravüre den Pigmentdruck zurück, ohne dass er durch alle diese genannten Methoden vollständig hätte ersetzt oder verdrängt werden können.

Es unterliegt nämlich keinem Zweifel, dass das Pigmentverfahren Eigenthümlichkeiten besitzt, welche für dasselbe besonders charakteristisch sind, nämlich (neben der grossen Zartheit, insbesondere die unendliche Variation der erzielbaren Farbentöne, welche mit Sicherheit und Dauerhaftigkeit erreichbar sind und deshalb im Kunstverlage grosse Werthschätzung erfahren; deshalb arbeiten grosse Kunstanstalten, wie z. B. Hanfstängl in München, Braun in Dornach u. A. viel mittels Pigmentdruck und erzielen in dieser Richtung vielen Erfolg und auch die Amateurphotographen cultiviren diese photographische Methode zu Zwecken der künstlerischen Photographie in neuerer Zeit in steigendem Masse.

---

1) Liesegang, Der Kohledruck. Düsseldorf. 1884. S. 17.

Aber nicht nur für Copirverfahren auf Papier, sondern auch für Diapositiv-Erzeugung ist der Pigmentdruck sehr geschätzt, ja mitunter unentbehrlich und deshalb soll die Kenntniss desselben in keinem Atelier fehlen, weil sich Pigmentdiapositive nicht nur als Fensterbilder und zu Projectionszwecken, sondern auch zur Herstellung von Duplicatnegativen und zu Vergrösserungszwecken vortrefflich wegen ihrer grossen Zartheit eignen. Auch in den photomechanischen Druckverfahren wird das Pigmentdruckverfahren in ausgedehntem Masse angewendet, namentlich für die Zwecke der Heliogravüre, bei welcher Pigmentbilder auf Kupferplatten übertragen und eingeätzt werden, ferner zur Photogalvanoplastik (galvanische Abformung des Pigmentreliefs), zum Woodbury-Druck (Abformen des Reliefs in Blei) und ähnlichen Methoden.

Deshalb ist die Bedeutung des Pigmentverfahrens als Hilfsmittel für andere photographische Zwecke mindestens ebenso hervorragend geworden, denn als selbständiges photographisches Verfahren.

DREIUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

VERHALTEN DER WÄSSERIGEN UND TROCKENEN CHROMATGELATINE GEGEN LICHT UND REAGENTIEN.[1])

Im chromirten Pigmentpapier ist das Gemenge von Gelatine mit Kaliumbichromat der lichtempfindliche Bestandtheil. Es ist somit das Verhalten dieses Gemisches, das ist der sogen. „Chromatgelatine", zur Kenntniss des Pigmentprocesses von Belang.

Ein Gemenge von Gelatine und Bichromat verhält sich gegen das Licht verschieden, je nachdem es in wässeriger Lösung oder in getrocknetem Zustande belichtet wird. Die wässerige Lösung wird erst nach tagelanger Belichtung gebräunt; nach und nach bräunt sich die Mischung, ohne ein Gas zu entwickeln. Die Wirkung geht langsam vor sich. Auch auf eine erstarrte Chromatgelatine wirkt das Licht langsam, jedoch ist das gelatinirte Gemenge schon merklich empfindlicher als die Lösung. Ja Woodbury exponirte sogar anfänglich solche noch feuchte Chromatgelatine zur Erzeugung von Druckplatten (Phot. Corresp., Bd. 3, S. 74), aber die geringe Lichtempfindlichkeit derselben bewog ihn in späterer Zeit, die Schichten zuerst trocknen zu lassen und dann erst zu belichten.[2])

Wegen der geringen Lichtempfindlichkeit der nassen Chromatgelatine kann man die Pigmentpapiere ohne Schaden am gedämpften Tageslicht chromiren und erst beim Trocknen, wobei die Empfindlichkeit bedeutend wächst, schliesse man sorgfältig chemisch wirksames Licht aus. Freilich ist es sicherer, alle Operationen bei hellgelbem Lichte in der Dunkelkammer vorzunehmen.

Unvergleichlich rascher als nasse bräunen sich lufttrockene Bichromatgelatinen. Wenige Minuten dem hellen Tageslicht ausgesetzt, sind sie braun geworden, und bei fortgesetzter Lichtwirkung werden sie braunschwarz. Digerirt man belichtete Chromatgelatine mit Wasser von 15—20 Grad C., so wird viel unzersetztes Kaliumbichromat ausgezogen. War die Belichtungszeit nur kurz, so quillt die Gelatine beim langen Wässern langsam auf und wird fast farblos; war sie länger, so quillt die Gelatine im kalten Wasser nicht mehr auf und bleibt schwach bräunlich. Heisses Wasser löst nur die unzersetzte Gelatine, bringt aber die belichtete etwas zum Quellen und löst sie partiell. Nach noch längerem Exponiren ist die Chromatgelatine gegen heisses und kaltes Wasser indifferent geworden.

---

1) Diese photochemischen Reactionen wurden von Eder in seiner „Reactionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine etc." 1878, S. 16, genau geschildert; wir folgen eben dieser Darstellung.

2) Phot. Corr. Bd. 4, pag. 14.

Allgemein giltig aber ist, dass das Licht um so rascher wirkt, je mehr Chromat die Gelatine enthält. Eine Chromatgelatineschicht, welche auf 100 Theile Gelatine 10 Theile Kaliumbichromat enthält, muss fast doppelt so lange belichtet werden, um unter einer sehr allmählich verlaufenden Photometerscala denselben Grad des Bildes zu zeigen, als eine Chromatgelatine, welche 30 Theile Chromat enthält. Pigmentpapiere verhalten sich ähnlich; ein mit einer 2 procentigen Kaliumbichromat-Lösung sensibilisirtes Papier musste ich fast doppelt so lang exponiren, als ein mit einer 4 proc. präparirtes. Nach Monckhoven[1]) verlangt ein auf einer $^1/_2$ proc. Chromatlösung sensibilisirtes Pigmentpapier eine dreimal längere Exposition, als ein auf einer 3 proc. Lösung chromirtes. Nach Vidal[2]) muss ein auf einem 5 proc. Chromatbad sensibilisirtes Pigmentpapier etwa dreimal länger belichtet werden, als ein auf einem 6 proc. Nach Liesegang[3]) braucht ein auf einem 5 procentigen Bad chromirtes Papier eine Belichtung von zwei Photometer-Einheiten, wenn ein auf einem 2 proc. präparirtes eine solche von drei Einheiten erfordert.

Auf die hohe Lichtempfindlichkeit des Gemisches von Kaliumbichromat mit organischen Substanzen gegenüber dem Chlorsilberpapier machte zuerst Fontaine[4]) aufmerksam. Dieselbe wurde früher von manchen Seiten ins Ungeheuerliche übertrieben, auch die Angabe Geymet's[5]), man solle die trockene Chromatgelatine nicht dem Gaslicht, sondern nur Kerzenlicht aussetzen, halte ich für übertriebene Aengstlichkeit. Ein mit Kaliumbichromat sensibilisirtes Pigmentpapier ist 2—3 mal so empfindlich als gesilbertes Albuminpapier. Die Empfindlichkeit variirt bei verschiedenen Papieren mitunter ums Doppelte (s. S. 353).

Legt man Pigmentpapier in eine Büchse oder Exsiccator über Chlorcalcium, so trocknet die Schicht fast vollkommen aus, wird spröde und brüchig; derartige stark ausgetrocknete chromirte Pigmentpapiere sind aber merklich weniger empfindlich als lufttrockene Schichten, d. h. solche, welche mehr an gewöhnlicher, stets mehr oder weniger Wasserdunst enthaltender atmosphärischer Luft gelegen haben. Es ergibt sich also die auffallende Erscheinung, dass nasse, gequollene Chromatgelatine-Schichten (resp. chromirte Pigmentpapiere) sehr unempfindlich gegen Licht sind, lufttrockene Schichten aber eine hohe Lichtempfindlichkeit besitzen, während vollkommen in wasserfreier (mittels Chlorcalcium getrockneter) Luft ausgetrocknete Chromatgelatine-Schichten wieder weniger empfindlich sind, als „lufttrockene“ Schichten, welche je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft entsprechende Mengen Feuchtigkeit erhalten. Dagegen ist die Haltbarkeit der trocken aufbewahrten Pigmentpapiere grösser als der feuchten, weshalb feuchte Seeluft bei der Ausübung des Pigmentdruckes Schwierigkeiten verursacht.

Natur der im Lichte unlöslich gewordenen Chromatgelatine.

Ueber den Process der Zersetzung der Chromatgelatine durch das Licht stellte Eder Versuche an, welche er in seiner Abhandlung „Reactionen der Chromsäure und Chromate gegen Gelatine etc.“ 1878 folgendermassen schildert:

---

1) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 70.
2) Phot. Monatsblätter. Bd. 2, pag. 363.
3) Phot. Arch. Bd. 13, pag. 164.
4) Bollmann, Darstellung der Kohlebilder, 1862, pag. 38.
5) Photolithographie traits et demi-teintes. Paris 1873, pag. 113.

„Die Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine beruht auf einer Reductionserscheinung der Chromsäure, d. h. mit anderen Worten auf einer Oxydationserscheinung der organischen Substanz. Darüber sind alle einig und die in neuerer Zeit ausgesprochene Meinung[1]), die Wirkung des Lichtes beruhe auf der Bindung der durch Licht abgeschiedenen Chromsäure, ist nicht zutreffend, ebensowenig wie die Annahme, die Chromgelatine verändere am Licht nur die physikalischen Eigenschaften, nicht aber die chemische Natur[2])."

„Die Beobachtung, dass bei allen chromatphotographischen Processen die Bräunung des Chromates die Hauptrolle spielt, dass die gebräunten Stellen bei fortgesetzter Lichtwirkung endlich grün werden, legt die Bildung von chromsaurem Chromoxyd oder schliesslich von Chromoxyd vor die Augen. Swans[3]) Experiment zeigte, dass die Chromoxydsalze die Gelatine unlöslich machen. Er versetzte Gelatinelösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat, welche er durch Citronensäure reducirt hatte und bemerkte, dass dann die Gelatine unlöslich geworden war; ebenso wirkend fand er eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd. Er schloss daraus, dass das Unlöslichwerden der Chromatgelatine, des Gummi, Albumin etc. im Licht eine secundäre Wirkung des durch Roduction aus der Chromsäure entstandenen Chromoxydes sei, welche Ansicht ziemlich allgemein angenommen wurde. Die Meinung, dass die im Licht oxydirte Gelatine den unlöslichen Bestandtheil des Lichtbildes ausmacht, steht vereinzelt da."

„Es entsteht nun die Frage: Wird das Kaliumbichromat im Gemenge mit Gelatine thatsächlich zu Chromoxyd reducirt? Bildet das entstandene Chromoxyd wirklich im Lichtbild mit der unveränderten Gelatine die unlösliche Verbindung? Oder besteht das unlösliche Lichtbild aus oxydirter Gelatine entweder für sich oder in Verbindung mit dem entstandenen Chromoxyd?"

„Zunächst führe ich den Nachweis, dass die belichtete Bichromatgelatine durch chromsaures Chromoxyd unlöslich wird. Ich belichtete ein trockenes Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine, bis es tief braun war, kochte es mit Wasser so lange aus, bis dieses keine gelbe Farbe mehr annahm Die bräunlichen Klumpen trocknete ich bei 100 Grad C. bis zum constanten Gewichte und äscherte sie dann ein. Der Rückstand besteht aus Aschenbestandtheilen der Gelatine und Chromoxyd. Das Chromoxyd wurde in demselben quantitativ bestimmt durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Aufnehmen der Schmelze in Wasser, Filtriren der gebildeten Chromatlösung und Fällung und Wägung des Chroms als Chromoxyd, in der mit Salzsäure und Weingeist reducirten Flüssigkeit. Die Differenz der beiden Wägungen gab den Aschengehalt. — Eine zweite Partie derselben bei 100 Grad C. getrockneten belichteten Chromatgelatine digerirte ich mit kochendem Ammoniak, so lange Chromsäure in die Lösung ging, filtrirte, verdampfte das Filtrat, welches die Chromsäure und etwas Gelatine enthielt, zur Trockene, schmolz es mit Soda und Salpeter und bestimmte die in die Lösung gegangene Chromsäure als Chromoxyd. Auf diese Weise fand ich den Gehalt der belichteten und gewaschenen Chromatgelatine an Chromsäure, Chromoxyd, Aschenbestandtheilen; der Rest war Gelatine.

Ich machte die Analyse von drei verschiedenen Chromatgelatinen, alle erhalten durch Aufquellen von Gelatine in einer gesättigten Kaliumbichromat-Lösung, Trocknen, tagelanges Belichten und Behandlung des Gemenges in der oben beschriebenen Weise.

---

1) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 43.

2) Düby hält das Unlöslichwerden der Chromatgelatine für eine allotropische oder dimorphe moleculare Veränderung! (Phot. Wochenblatt, Bd. 3, Nr. 36.)

3) Phot. Mitth. Bd. 4, pag. 207; später Phot. Corr. Bd. 7, pag. 145.

Die Chromatgelatine *a* und *b* waren 2—3 Wochen, *c* war nur fünf Tage, etwa $^1/_4$ der Expositionszeit der anderen belichtet.

	a	*b*	*c*
Chromsäure . . .	7,03	5,93	1,84
Chromoxyd	15,68	12,47	3,36
Aschenbestandtheile .	2,09	1,81	2,26
Gelatine	75,20	79,79	92,54
	100,00	100,00	100,00

Es ist also das chromsaure Chromoxyd ein integrirender Bestandtheil der belichteten Chromatgelatine. Dass das relative Verhältniss der Chromsäure und des Chromoxydes kein konstantes ist, darf nicht auffallen; das chromsaure Chromoxyd ist eben eine unbeständige Verbindung, welche schon durch heisses Wasser partiell zersetzt wird. Die Menge des Chroms in der Gelatine variirt mit der Länge der Exposition am Licht und der Dauer des Kochens des Reactionsproductes mit Wasser. Wie gross die Menge des in der Gelatine enthaltenen Chromoxydes sein muss, um sie unlöslich zu machen, wie sehr die Unlöslichkeit der belichteten Chromatgelatine gegen heisses Wasser mit der wechselnden Länge der Belichtung variirt, habe ich schon erwähnt.

Bekanntlich wird Chromatgelatine beim langen Liegen im Dunkeln oder beim Erhitzen unlöslich, ganz ebenso, als ob sie belichtet worden wäre. Auch diese Erscheinung beruht in der Bildung von chromsaurem Chromoxyd. Eine getrocknete Chromatgelatine, derselben Abstammung wie die vorher analysirten, wurde einige Stunden auf 120 bis 130 Grad C. erhitzt, dann tüchtig mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen eingeäschert. Es enthielt die Asche reichlich Chromoxyd. Ebenso eine Chromatgelatine, welche im Finstern an einem feuchten Orte durch drei Wochen aufbewahrt und in kochendem Wasser ganz unlöslich geworden war. Nach der Entfernung aller in heissem Wasser löslichen Chromsäure liess sich durch Ammon noch Chromsäure ausziehen und es enthielt das eingeäscherte Product ebenfalls Chromoxyd, obwohl nicht in so reichlicher Menge, als die schon untersuchten Gemenge. Damit war der Nachweis geführt, dass das im Lichte unlöslich gewordene Gemenge von Kaliumbichromat und Gelatine ebenso, wie das durch langes Aufbewahren und Hitze unlöslich gewordene, immer chromsaures Chromoxyd enthält.

Die beständige Anwesenheit der Chromsäure, als Begleiterin des Chromoxyds schien mir auffallend, denn sie ist ja ursprünglich als Kalisalz vorhanden und sollte sich als solches entfernen lassen. Es musste also das Chromoxyd dem Kaliumbichromat einen Theil der Chromsäure entzogen haben. Um diese Erscheinung zu controliren, liess ich auf frisch gefälltes Chromoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat wirken. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und wusch ihn, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt war; er hatte eine braune Farbe, war frei von Kali und bestand aus chromsaurem Chromoxyd. Die Analyse des schwach geglühten Productes, bei welcher die Trennung beider Körper mit Ammoniak vorgenommen wurde, ergab folgende Resultate:

	a	*b*
Chromoxyd . . .	65,40	65,98
Chromsäure . . .	33,32	—
	99,72	

Chromoxydhydrat geht also in Berührung mit Kaliumbichromat in chromsaures Chromoxyd über.

Jetzt war es erklärlich, woher das chromsaure Chromoxyd der belichteten Chromatgelatine stammt. Das durch die chemische Lichtwirkung entstandene Chromoxyd ent-

zieht dem Kaliumbichromat, welches sich immer im Ueberschuss vorfindet, Chromsäure, die vom Chromoxyd hartnäckig festgehalten wird, durch verschiedene Mittel aber wieder entfernt werden kann.

Hierbei muss natürlich Kaliummonochromat entstehen, welches wenig empfindlich ist.

Ein besonderes practisches Interesse hat die Beantwortung der Frage, ob die belichtete Chromatgelatine aus der Verbindung von chromsaurem Chromoxyd mit unveränderter Gelatine besteht, oder ob in dem Product der Lichtwirkung die oxydirte Gelatine unlöslich zurückbleibt und einen wesentlichen Bestandtheil des Bildes ausmache. Im ersteren Falle wird das Lichtbild im Wesentlichen die Eigenschaften der ursprünglichen Gelatine beibehalten, man braucht nur die Eigenschaften der Verbindung von Chromoxyd mit Gelatine, welche sich leicht ex tempore herstellen lässt, zu studiren, um einen sicheren Schluss auf jene des photographischen Bildes ziehen zu können.

Ist aber die, durch Sauerstoffzutritt mehr oder wenig veränderte Gelatine ein wesentliches Componens des Bildes, so hat man bei der Untersuchung des Verhaltens der belichteten Chromatgelatine gegen mechanische und chemische Einflüsse, mit einem neuen noch unbekannten Factor zu rechnen. Mein Hauptaugenmerk war also auf die Zusammensetzung der im Licht unlöslich gewordenen Chromatgelatine gerichtet.

Ich trocknete ein Gemenge von feiner weisser Gelatine mit Kaliumbichromat an der Luft im Dunkeln ein, belichtete es etwa 14 Tage, wenn möglich in der Sonne, wässerte es zuerst mit kaltem Wasser möglichst vollständig aus, kochte es dann mit Wasser unter öfterem Wechsel aus, bis die Waschwasser farblos geworden waren, wozu ein etwa achtstündiges Kochen nothwendig war, und sammelte die krümelige Masse auf Leinwand. Die nunmehr grünlichbraun gewordene Masse digerirte ich so lange im Wasserbade heiss mit Ammoniak, als Chromsäure extrahirt wurde; der durch diese Operationen sehr verringerte Rückstand war rein grün. — Mit Salzsäure konnte ich das Chromoxyd nicht ausziehen, weil sich auch die organische Substanz mit löste und ich benutzte deshalb das mit Ammoniak gekochte Product, nachdem ich es lange Zeit bei 120 Grad C. getrocknet hatte, zur Elementaranalyse. Dieselbe ergab:

Kohlenstoff	37,52 Proc.
Wasserstoff	5,05 „
Stickstoff	13,10 „
Chromoxyd	22,68 „
Andere Aschenbestandtheile	2,84 „

Die Differenz ist Sauerstoff und eine geringe Menge von Schwefel. Wenn man nach Abzug der unorganischen Bestandtheile den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff sich auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz berechnet, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung der im photographischen Bilde enthaltenen organischen Substanz

	Gefunden	Berechnete Zusammensetzung der Gelatine nach Mulder
Kohlenstoff . .	50,37	50,00
Wasserstoff . .	6,78	6,41
Stickstoff . . .	17,59	17,95

Die im unlöslichen Lichtbilde enthaltene organische Substanz stellt sich also nach der Elementaranalyse als unveränderte Gelatine heraus, die nur durch ihre Vereinigung mit Chromoxyd in den unlöslichen Zustand überging. Zu bemerken ist, dass das Chromoxydhydrat in Verbindung mit Gelatine sein Wasser ungleich leichter abgibt, als für sich allein.

Wenn wir also Kaliumbichromat und Gelatine belichten, so bildet sich chromsaures Chromoxyd, welches mit der unveränderten Gelatine eine unlösliche Verbindung eingeht. Die oxydirte organische Substanz, welche der Chromsäure den Sauerstoff entzog, befindet sich nicht in dem unlöslichen Theil. Das Lichtbild muss sich demnach einer Verbindung von Chromoxyd mit Gelatine gleich verhalten und dass dies wirklich auch der Fall ist, wurde im Vorhergehenden ausführlich gezeigt.

Durch das Studium des Verlaufes der Lichtwirkung auf ein Gemenge von Chromat und Zucker wurde ich zur Annahme geführt: Rohrzucker wird durch Kaliumbichromat im Lichte langsam auf dieselbe Weise oxydirt, wie im raschen Verlauf durch freie Chromsäure in der Wärme. Offenbar geht bei der Gelatine der Process in derselben Weise vor sich.

Die Producte der Reaction von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Leim sind schon lange bekannt[1]). Es destillirt dabei eine sehr saure Flüssigkeit über, welche aus Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Blausäure u. A. besteht.

Ich suchte nun diese Säuren in der belichteten Chromatgelatine und kochte 100 g der durch 2—3 Wochen belichteten Chromatgelatine mit verdünnter Kalilauge aus, fällte alle Chromsäure im Filtrat mit Barytwasser, filtrirte neuerdings und destillirte nun mit Schwefelsäure. Es ging eine stark sauer reagirende Flüssigkeit über von dem Geruch der Ameisensäure. Ich sättigte dieselbe heiss mit kohlensaurem Blei und engte das Filtrat ein. Ich erhielt Nadeln von dem Aussehen des ameisensauren Bleies, jedoch in zu geringer Menge, um eine Analyse vornehmen zu können. Die Eigenschaft, dass die Silbernitrate heiss reduciren und die Analogie mit dem Verlauf desselben Processes beim Zucker bestimmen mich zur Ansicht, dass Kaliumbichromat und Gelatine sich im Licht unter Bildung derselben Producte oxydiren, welche Gelatine und heisse Chromsäure geben. Diese oxydirten Körper tragen zur Bildentstehung gar nichts bei, sondern dieses besteht vielmehr aus dem gleichzeitig entstandenen Chromoxyd und Gelatine.

Das Verhalten des Chromoxydes gegen Gelatine wird z. B. beim Uebertragungsprocess näher besprochen. Die Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen mechanische Einflüsse ist grösser als von reiner Gelatine.

Die Thatsache, dass Chromoxydsalze die gewöhnliche Gelatinelösung nicht sofort unlöslich machen, sondern erst in gelatinösem oder getrocknetem Zustande, gibt uns einen Fingerzeig zur Erklärung, warum trockene Schichten lichtempfindlicher sind als wässerige Lösungen. Im ersten Falle ist eine prädisponirende Wahlverwandtschaft zum Chromoxyd vorhanden, dessen Bildung durch das Bestreben, unlösliche Chromoxydgelatine zu bilden, beschleunigt wird, während im zweiten Falle das Chromoxyd keine Fällung verursachen kann, also auch kein so starker Impuls zur Reduction vorhanden ist. Bei der Chromatgelatine und beim Gummi arabicum ist die Differenz der Empfindlichkeit der trockenen und der feuchten Schicht am grössten und gerade bei diesen verbindet sich das Chromoxyd nur mit den trockenen Körpern zu einer unlöslichen Verbindung, was mir kein zufälliges Zusammentreffen zu sein scheint; freilich lässt sich auch hierdurch die Erscheinung nur partiell erklären.

Verhalten der belichteten Chromatgelatine gegen Reagentien.

Alle Körper, welche reine Gelatine unlöslich machen, bewirken dies auch bei der Chromatgelatine. Manche Körper aber machen Chrmatgelatine unlöslich, welche

1) Gmelin, Handb. der Chem., 4. Aufl., Bd. 7, Abth. 3, pag. 2297.

auf reine Gelatine nicht wirken; hierher gehören alle jene Körper, welche die Chromsäure zu Chromoxyd reduciren, dann aber machen nicht in erster Linie die reducirenden Körper selbst, sondern nur das durch sie entstandene Chromoxyd die Chromatgelatine unlöslich. In dieser Weise bewirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc. die Unlöslichkeit eines Gemenges von Kaliumbichromat und Gelatine. Deshalb machen auch die Verbrennungsgase des Leuchtgases die Chromatgelatine unlöslich.

Was das Verhalten der belichteten Chromatgelatine anbelangt, so kann behauptet werden, dass sie gegen Wasser nicht so sehr indifferent ist, wie man anzunehmen geneigt ist, wenn man ins Auge fasst, dass die Basis der Chromatphotographie auf das verschiedene Verhalten der belichteten und der nicht belichteten Stellen gegen Wasser zurückzuführen ist. Die Länge und die Intensität der Belichtung ist von grossem Belang in Bezug auf die Unlöslichkeit der Chromatgelatine.

Kurz belichtete Chromatgelatine quillt in kaltem Wasser nicht mehr auf, aber noch in 30 Grad C. warmem; noch länger belichtete Stellen quellen erst bei 100 Grad C. auf, ohne sich zu lösen und erst beim fortgesetzten Digeriren bei der erwähnten Temperatur kann man die Lösung bewerkstelligen. Wasser von verschiedener Temperatur hat eine merklich veränderte lösende Wirkung. Eine schwach exponirte Chromatgelatine löst sich nicht mehr in 30 Grad C. warmem Wasser, wohl aber in 45—50 Grad C. warmem; und Schichten, welche der lösenden Wirkung von Wasser von 60 Grad C. ganz gut widerstehen, lösen sich im siedenden Wasser auf. Ein Chromatgelatinebild muss schon lange belichtet sein, wenn es fünf Minuten lang dem kochenden Wasser Widerstand leisten soll; nach einer tagelangen Belichtung kann man stundenlang mit Wasser kochen, bevor das Anschwellen erfolgt und noch viel später erfolgt die Auflösung. In dieser Beziehung verhält sich also die belichtete Chromatgelatine ganz analog einer mit Chromalaun versetzten. Die Thatsache, dass die Chromatgelatine successive in steigendem Verhältnisse mit der Lichtwirkung unlöslich wird, erklärt die mannigfaltigen Kunstgriffe und Kniffe der Photographen, um schöne Kohlebilder und Lichtdruckplatten zu erhalten.

Die das Pigmentbild ausmachende, im Lichte unlöslich gewordene Chromatgelatine, hat noch genug Aufsaugungsvermögen für wässerige Flüssigkeiten, so dass ein solches Bild, welches mit der Lösung eines Körpers übergossen, dann abgespült und schliesslich mit einem Reagens, welches mit dem ersteren ein farbiges Reactionsproduct gibt, behandelt wurde, eine entsprechend verschiedene Farbe annimmt. So lässt sich ein Pigmentbild durch aufeinander folgende Behandlung mit Eisensalzen und Gallussäure schwarzviolett, mit Kaliumchromat und Blei gelb etc. färben.[1])

Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chromatgelatine mehr oder weniger lösend. Behandelt man eine mit heissem Wasser bis zur Farblosigkeit der Waschwasser gewaschene belichtete Chromatgelatine mit kalter verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, so löst sich noch Chromsäure mit gelber Farbe auf und die Schicht verliert die braungelbe Farbe; dennoch wird nur wenig Chromoxyd ausgezogen, sondern hauptsächlich die Chromsäure.

Versucht man die extrahirte Masse durch weitere Digestion mit verdünnter Salzsäure zu lösen, so geht dies schwierig vor sich und die Lösung enthält Gelatine und Chromoxyd. Eine belichtete und dann mit kalter verdünnter Salzsäure behandelte Chromatgelatine löst sich nachher leichter in heissem Wasser, als wenn man sie

1) Eine besonders grosse Anzahl von solchen Färbungsmethoden gab Stefanowski (Phot. Corr. Bd. 14, pag. 77) an. Einige davon sind von practischem Werth, andere aber geben sehr vergängliche Bilder (Eder, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 115).

nicht mit Salzsäure digerirt hätte. Heisse verdünnte Säuren wirken auflösend, wenn auch langsam; die Chromsäure geht zuerst rasch in Lösung und später successive die Gelatine. Bei dickeren Schichten ist es nicht möglich, alle Chromsäure auf diese Weise zu entfernen. Essigsäure wirkt ähnlich, aber viel langsamer, als die Mineralsäuren.

Ammoniak löst aus der belichteten Chromatgelatine rasch viel Chromsäure, besonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit ist alle Chromsäure in die Lösung gegangen, ohne dass bedeutende Mengen von Gelatine beigemengt wären. Der Rückstand ist dann grün und reich an Chromoxyd. Dünne Schichten werden von ammoniakalischem Wasser sichtlich rascher gelöst als von reinem Wasser. Ammonzusatz zum Entwicklungswasser wurde von Jeanrenaud[1]), Monckhoven[2]) vorgeschlagen, um die Entwicklung der Pigmentbilder leichter und rascher zu beendigen und ward von Despaquis[3]) zum Aufhellen der Lichtdruckplatten empfohlen. Batho[4]) zieht zum Aufhellen der überexponirten Pigmentbilder dem sehr heissen Wasser solches von niedrigerer Temperatur mit einigen Tropfen Ammoniak vor. Auch Latschmore[5]) benützt ammoniakalisches Wasser zum Entwickeln der Pigmentbilder. Bei flauen Lichtdruckplatten erhält man noch kräftige Abdrücke, wenn sie einer kurzen Einwirkung von Ammon ausgesetzt werden[6]). — Kohlensaures Ammon wirkt ähnlich, aber etwas langsamer, als Aetzammon[7]).

Kohlensaures Natron und Kali entziehen gleichfalls der belichteten gewaschenen Chromatgelatine ihre Chromsäure, wirken aber energischer lösend auf die Gelatine als Ammoniak, indem sie eine raschere Auflösung bewirken. Die Lösung von Natriumcarbonat im Wasser ist vorzügliches Mittel, überexponirte, verschleierte Kohlebilder aufzuhellen. Eine 1—3procentige Lösung verwendet Liesegang[8]), Debenham[9]) und Stefanowski[10]) nahm sie zum Abschwächen von zu lang belichteten Kohlebildern. Eine solche Lösung greift das Leimbild nur langsam an, die Wirkung lässt sich leicht controliren und im gewünschten Moment abbrechen. Ich ziehe das Reagens allen ähnlichen Mitteln zum Aufhellen von Pigmentbildern vor.[11])

Aetzkali und Aetznatron theilen mit den Carbonaten die lösende und Chromsäure entziehende Wirkung, greifen aber die Chromatbilder weit heftiger an, als die vorhin genannten Präparate. Eine concentrirte Natronlauge löst rasch die belichteten

---

1) Bull. d. l. Société Franç. 1876, pag. 90.

2) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127.

3) Phot. Arch. Bd. 17, pag. 148.

4) Phot. News. 1877, pag. 259.

5) Phot. News. 1877, pag. 478.

6) Krüger, Phot. Wochenblatt, Bd. 3, No. 31.

7) Inglis (Phot. Arch. Bd. 18, pag. 218) meint, Ammoniak greife die überexponirten Kohlebilder so stark an, dass Details verloren gehen. Dies ist bei genügender Verdünnung (0,3 bis 0,5 Proc.) nicht zu fürchten. Die Soda, welche der Genannte vorschlägt, wirkt sogar noch energischer.

8) Kohledruck 1877, pag. 51.

9) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 120.

10) Phot. Corr. Bd. 14, pag. 79.

11) Inglis (Phot. Arch. Bd. 18, pag. 218) benutzt zum Aufhellen überexponirter Kohlebilder eine Lösung von Natriumbicarbonat in sehr heissem Wasser. Weil aber hierbei unter Entweichen von Kohlensäure Natriummonocarbonat entsteht, so ist sein Mittel mit der Anwendung von Soda zu indentificiren.

Chromatschichten auf, so dass man sie nach Husnik's Vorschrift[1]) sehr vortheilhaft zum Reinigen von alten Lichtdruckplatten benutzen kann. Will man diese Lösung zum Abschwächen von Kohlebildern benutzen, so darf man dem Entwicklungswasser nur ein Zehntel vom Gewichte des zu demselben Zwecke zu verwendenden kohlensauren Natrons zusetzen. Trotzdem wird man oft von einer allzu rapiden Aufhellung des Bildes überrascht.

Auch Borax wirkt vermöge seiner alkalischen Reaction auflösend ein, aber sehr gelinde, schwächer sogar, als Ammon.

Chlornatrium verhindert nicht nur das Erstarren der heissen Gelatinelösungen beim Erkalten, sondern eine Lösung dieses Salzes wirkt auch viel mehr auflösend auf belichtete Chromatgelatine ein, als reines Wasser. Deshalb wurde auch eine wässerige Chlornatriumlösung zum Aufhellen von überexponirten Kohlebildern benutzt[2]); die Wirkung ist viel geringer, als die der Soda.

Cyankalium löst die belichtete Chromatgelatine ziemlich rasch, rascher als kohlensaures Natron. Es kann daher als ein sehr radicales Aufhellungsmittel für Pigmentbilder und Lichtdruckplatten gebraucht werden, jedoch nimmt es oft mehr vom Bild weg, als wünschenswerth ist. Eine Lösung von 1,5 Proc. löst selbst bei 60 Grad dann noch etwas auf, wenn Wasser von 90 Grad C. sich als erfolglos erwies[3]) und entzieht dabei der belichteten Chromatgelatine die gelbe Farbe. Waterhouse[4]) hellt damit zu dunkle Stellen an Lichtdruckplatten auf; gleichzeitig erhöht Cyankalium das Relief. Beim Pigmentverfahren wendet es Liesegang[5]) wegen seiner rapiden Wirkung ungern an. In der Kälte entfernt eine 1 bis 2 proc. Cyankaliumlösung aus den Kohlebildern die färbenden Chromproducte. Bei 20 bis 30 Grad C. aber wirkt dieselbe Lösung schon auflösend auf das Leimbild ein[6]). Boivin[7]) legt überexponirte Pigmentbilder in eine heisse oder kalte Cyankaliumlösung und wäscht dann in sehr heissem Wasser. — Ich glaube, man sollte überhaupt von der Anwendung des Cyankaliums in der Chromatphotographie, schon wegen seiner Giftigkeit, ganz absehen.

Bemerkenswerth ist, dass jede alkalische Entwicklungsflüssigkeit nicht zu concentrirt sein darf, sonst erzeugt sie an den Leimbildern Runzeln[8]) und macht sie körnig[9]).

Mit besonderer Vorliebe werden beim Entwickeln der Chromatbilder dem Wasser verdünnte Säuren zugesetzt. Dadurch wird ihnen nicht nur der grösste Theil der Chromsäure entzogen, welche Eigenschaft Leth[10]), Wyard[11]) zur Entfernung von Chrom aus den Emailphotographien benutzten und Monckhoven[12]), Liesegang[13])

---

1) Phot. Arch. Bd. 16, pag. 155; Gesammtgeb. Lichtdr., 1877.

2) British Journ. of Phot. 16. Juli 1869.

3) Jeanrenaud, Bull. Soc. Franç. Phot. 1869, pag. 319. Phot. Arch. Bd. 11, pag. 34. Mitth. Bd. 4, pag. 296.

4) Phot. Arch. Bd. 14. pag. 119. Phot. News. 1873, pag. 385 und 127.

5) Kohledruck, 6. Aufl., pag. 81.

6) Jeanrenaud, Bull. Soc. Franç. Phot. 1873, pag. 70.

7) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 130.

8) Monckhoven, Phot. Corr. Bd. 14, pag. 79.

9) Jacobi, Phot. Arch. Bd. 18, pag. 34.

10) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 37.

11) Martin, Emailphotogr., 1872, pag. 62.

12) Kohlephotographie, pag. 51.

13) Kohledruck, pag. 32.

bewog, das Alaunhärtebad mit Schwefelsäure anzusäuern, um die Pigmentbilder von Chromsäure zu befreien, sondern auch die Löslichkeit in heissem Wasser befördert. Wenn sich Pigmentbilder schwierig entwickeln oder die Bilderzeugung auf photogalvanographischen Platten durch heisses Wasser nicht recht vorwärts gehen will, so setzt man mit Vortheil dem Entwicklungswasser etwas wenig, etwa 1 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure zu und die Operation wird mit Leichtigkeit und Feinheit vor sich gehen. Monckhoven[1]) führte diese saure Entwicklung ein, sie wurde von Liesegang[2]) und besonders Riewel[3]) mit vollstem Recht warm befürwortet. Ein Nachgilben der sauer mit (Salzsäure) entwickelten Pigmentbilder, wie dies Jeanrenaud[4]) fürchtet, tritt auch nach längerer Zeit nicht ein. Ich meine, es ist nicht überflüssig zu erwähnen, dass die saure Entwicklung der Chromatgelatinebilder mit denen der Silbernegative nichts als den Namen gemein hat; im ersteren Falle beruht die Wirkung der Säure auf einer Erhöhung der Löslichkeit der Gelatine, im letzteren auf einer verzögerten Reduction.

Salpetersäure wurde von Leth[5]), Avet[6]) u. A. zu demselben Zwecke wie Schwefelsäure und Salzsäure benutzt, doch sind die letzteren Säuren vorzuziehen, weil sie die Gelatine weniger angreifen und die Details besser wahren.

Concentrirte schweflige Säure wurde von Garnier-Salomon[7]) zum Aufhellen der Pigmentbilder vorgeschlagen. Die Schwierigkeit, diesen unangenehm riechenden Körper sich zu beschaffen — den ich übrigens wirksam fand — dürfte wohl seiner Einführung in die Praxis im Wege stehen, sowie die Thatsache, dass die schwefelige Säure sehr rasch Schwefelsäure bildet, welche energischer wirkt; man arbeitet somit unsicher.

Ganz frisches Chlorwasser wirkt fast nicht aufhellend, nur älteres, welches schon Salzsäure gebildet hat.

Chlorkalk löst die Kohlebilder nach und nach auf und wurde von Liesegang,[8]) Bernhardt[9]), Johnson[10]) zum Aufhellen benutzt, demselben aber später von Liesegang das kohlensaure Natron, welches langsamer wirkt, vorgezogen.

Essigsäure wirkt energisch auf Gelatine, indem sie der warmen Gelatine das Erstarrungsvermögen benimmt (Anwendung zur Darstellung von flüssigem Leim) und in der Kälte dieselbe auflöst. Es ist deshalb ganz gut erklärlich, dass sich Pigmentbilder kalt mit Essigsäure entwickeln lassen, weil der unveränderte Leim sich sofort hierin löst; Liesegang hatte darauf vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht.[11]) Bemerkenswerth ist, dass Lösungen von Gelatine in Essigsäure sich mit Alkohol mischen lassen, ohne gefällt zu werden, während wässerige Gelatinelösungen von

---

1) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 127. Ibid. Bd. 13, pag. 112.
2) Kohledruck, pag. 114.
3) Phot. Corr. Bd. 13, pag. 216.
4) Bull. Soc. franç. Phot. 1869, pag. 319.
5) Phot. Corr. Bd. 1, pag. 37.
6) Phot. Arch. Bd. 7, pag. 156.
7) Phot. Arch. Bd. 12, pag. 3.
8) Phot. Corr. Bd. 5, pag. 89.
9) Phot. Arch. Bd. 9, pag. 110.
10) Phot. Arch. Bd. 11, pag. 192.
11) Photogr. Archiv. Bd. 11, S. 33. — Mumler entwickelte photographische Gelatineplatten für Typendruck kalt mit Essigsäure (Phot. Archiv. Bd. 19, S. 32. — Vergl. Eder, Reactionen der Chromate. a. a. O. S. 6.

Alkohol sofort gefällt werden und gequollene Leimschichten in Alkohol unter Entziehung von Wasser bald zum Trocknen gebracht werden, indem das Relief der gequollenen Stellen sinkt. Dickere trockene Gelatineschichten sind für Alkohol undurchdringlich.

Aehnlich wie Essigsäure verhalten sich mancherlei organische Säuren.

Rhodanammonium und Rhodankalium lösen in concentrirten wässerigen Lösungen Gelatine auf; man schlug diese Reaction gleichfalls zum Entwickeln von Pigmentschichten in der Kälte vor, jedoch sind diese Methoden unsicher.

Concentrirte wässerige Lösungen von Kaliumbichromat wirken auf gewöhnliche Gelatine, sowie unbelichtete Chromatgelatine mässig lösend ein, weshalb Prof. Husnik mit solchen starken Chromatlösungen gequollene Chromgelatine-Reliefs auswusch und zu typographischem Zwecke (unter Mitanwendung mechanischer Reibung mittels einer Bürste) benutzte.[1])

Wässerige Lösungen von Bariumchlorid lösen Gelatine in der Kälte auf, resp. verflüssigen dieselbe. Man kann damit Pigmentbilder in der Kälte entwickeln (Lumière[2]), jedoch haben die Pigmentschichten die Neigung, sich abzulösen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1889. S. 77.

2) Photogr. Corresp. 1890. S. 421.

VIERUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

ALLGEMEINE ÜBERSICHT ÜBER DAS WESEN DES PIGMENTVERFAHRENS.

Das Pigmentverfahren beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Gelatine und chromsauren Salzen („Gelatine-Chromat-Mischung") mit sehr fein zertheilten Pigmenten, wie fein vertheilter Kohle (Tusche) etc. Dieses Gemisch, welches an und für sich die Löslichkeit des reinen Leimes oder der Gelatine in warmem Wasser besitzt, verliert durch Lichtwirkung diese seine Löslichkeit, weshalb man mittels warmen Wassers die unbelichteten Theile der Chromat-Gelatine auswaschen und dadurch ein Lichtbild herstellen kann. Die unlöslich gewordene Gelatine hält das einverleibte Pigment fest und das Lichtbild erhält von letzterem seine Farbe.

In den ersten Zeiten benutzte man fast ausschliesslich fein zertheilte vegetabilische Kohle (Lampenruss, Tusche) als Pigment und nannte derartige Bilder „Kohlebilder", „Kohledrucke" (französisch: „Photographie au Charbon", englisch: „Carbon-Prints"). Da aber jedes beliebige Pigment, z. B. Englisch Roth, Berliner Blau und andere Farben, welche keinerlei Kohle enthalten, zur Erzeugung derartiger Bilder benutzt werden kann, so wählte man, nach H. W. Vogel's Vorschlag, für dieses Verfahren den richtigeren Namen „Pigmentdruck".

Die geeignetsten Chromate für den Pigmentdruck sind Kaliumbichromat ($K_2\,Cr_2\,O_7$, doppelt chromsaures Kali), Ammoniumbichromat $[(NH_4)_2\,Cr_2\,O_7]$ und Natriumbichromat ($Na_2\,Cr_2\,O_7$). (Weitere Details siehe weiter unten.)

Der chemische Process, welcher bei der Einwirkung des Lichtes auf die Mischung von Gelatine und Kaliumbichromat vor sich geht (vergl. auch das vorhergehende Capitel), ist der folgende:

Ein Theil der Chromsäure des Kaliumbichromates verliert bei Gegenwart der organischen Substanz im Lichte einen Theil seines Sauerstoffs, bräunt sich und geht in $Cr\,O_2$ (braunes Chromsuperoxyd) oder, was dasselbe ist, in $Cr_2\,O_3 \cdot Cr\,O_3 = 3\,Cr\,O_2$ (chromsaures Chromoxyd) über;

der Sauerstoff oxydirt die organische Substanz und das entstandene braune Chromsuperoxyd macht die Gelatine in Wasser unlöslich. Die Gleichung, nach welcher dieser Process verläuft, ist:

$$\underset{\text{Kalium-bichromat}}{K_2\,Cr_2\,O_7} = \underset{\text{Kalium-monochromat}}{K_2\,Cr\,O_4} + \underset{\text{Chrom-superoxyd}}{Cr\,O_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Das hierbei entstehende Kaliummonochromat (einfach chromsaures Kali, gelbes chromsaures Kali, $K_2\,Cr\,O_4$) ist in Mischung mit Gelatine viel unempfindlicher als das Bichromat und spielt demzufolge bei diesem photochemischen Processe eine nebensächliche Rolle.

Bei sehr langer Belichtung wird das braune Chromsuperoxyd ($Cr\,O_2$), welches sich anfangs bildet, noch weiter zu grünem Chromoxyd ($Cr_2\,O_3$) reducirt, indem es noch einen Theil seines Sauerstoffs abgibt:

$$\underset{\text{braunes Chrom-superoxyd}}{2\,Cr\,O_2} = \underset{\text{grünes Chromoxyd}}{Cr_2\,O_3} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Das Chromoxyd macht die Gelatine noch energischer als das Chromsuperoxyd unlöslich in warmem Wasser, so dass mit fortgesetzter Belichtung die Unlöslichkeit der Chromat-Gelatine steigt.

Während der Lichtwirkungsprocess auf Chromat-Gelatine bei der Anwendung von Kalium- oder Natriumbichromat sehr stark verlangsamt wird, sobald die Hälfte der Chromsäure desselben im Lichte reducirt und einfachchromsaures Kali oder Natron (Kalium- oder Natriummonochromat) gebildet wurde, ist dies bei Ammoniumbichromat nicht der Fall. Dies wird vom Lichte mit bis zur völligen Zersetzung bei Gegenwart organischer Substanzen reducirt, ohne dass das nach demselben Verlaufe des Processes entstehende einfachchromsaure Ammoniak eine wesentlich verringerte Lichtempfindlichkeit aufweisen würde. Das einfachchromsaure Ammon (Ammoniummonochromat) macht eine Ausnahme von der Regel, dass Monochromate wenig lichtempfindlich sind, weil das Ammoniak an die Chromsäure lose gebunden ist, so dass es während der durch Licht bewirkten Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd entweicht. Die Reduction eines Gemenges von Ammoniumbichromat mit Gelatine im Lichte schreitet so lange fort, bis alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist. Diese Eigenschaft macht das Ammoniumbichromat photographisch werthvoll, weil es bei gleicher Concentration und lange fortgesetzter Belichtung unlöslichere und intensivere Platten liefert, als die mit Kaliumbichromat präparirten [1]). Jedoch kommt diese Eigenschaft beim Pigmentdrucke wenig zur Geltung, weil es sich bei diesem Processe stets um verhältnissmässig kurze Belichtungszeiten und um Oberflächenbilder handelt. Deshalb verwendet man zumeist das

1) Eder, Reaction der Chromate, S. 43.

billigere und leichter rein zu beschaffende Kaliumbichromat zum Chromiren der Pigmentschichten (s. S. 364).

Die weiteren Einzelheiten dieses photochemischen Processes sollen weiter unten beschrieben werden. Dass die Mischung von Gelatine und Chromat in nassem Zustande äusserst wenig lichtempfindlich ist, dagegen in lufttrockenem Zustande 3—4 Mal empfindlicher als gesilbertes Albuminpapier, wurde bereits im vorigen Capitel erwähnt.

Nach sehr langem Liegen im Finstern wird die Chromat-Gelatine freiwillig unlöslich in heissem Wasser, ebenso durch andauernde Wärmewirkung. Deshalb sind „chromirte Pigmentpapiere“, das sind Mischungen von Gelatine, Pigment und Chromaten, welche auf Papier aufgetragen sind, nur wenige Tage haltbar, weshalb man die Pigmentpapiere ohne Chromatzusatz herzustellen pflegt (s. S. 350) und erst kurz vor dem Gebrauche durch Baden in einer Lösung von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumbichromat lichtempfindlich macht (sensibilisirt).

Das Lichtbild entsteht bei chromirten Pigment-Gelatineschichten zunächst an der Oberfläche; die Wirkung des Lichtes dringt an den hellsten Stellen des Negativs viel tiefer in die Gelatineschicht ein, als unter den Halbtönen.

Wie bereits im 42. Capitel ausführlich erörtert wurde, muss man deshalb die Oberfläche der Pigmentschicht an eine andere Unterlage übertragen, um das Oberflächenbild festzuhalten. Dies geschieht durch die sogen. Uebertragungsprocesse.

Daraus ergibt sich folgende kurze Uebersicht über das Pigmentverfahren:

Das „Pigmentpapier“ ist mit einer Schicht von Gelatine und Farbstoff bedeckt. Will man es empfindlich machen, so taucht man es in eine Lösung von Kaliumbichromat („Chromiren des Pigmentpapieres“) und hängt es zum Trocknen in einem dunklen, luftigen Zimmer auf.

Man setzt nun das chromirte Pigmentpapier hinter dem Negativ im Copirrahmen dem Lichte aus.

Da das Fortschreiten der Lichtwirkung bei diesem Processe nicht sichtbar ist — wie dies z. B. beim Silber-Copirprocess der Fall ist —, so misst man die Wirkung des Lichtes mit Hilfe eines Photometers.

Das belichtete Papier kann nun im Laboratorium auf zwei verschiedenen Wegen fertig gemacht werden:

1. Der einfache Uebertragungsprocess liefert nach gewöhnlichen Negativen die Bilder verkehrt. Dies Verfahren ist ziemlich einfach. Es besteht darin, dass man das belichtete Pigmentpapier für kurze

Zeit in Wasser taucht und auf ein eigens präparirtes Papier („einfaches Uebertragungspapier") legt. Das Ganze wird in warmes Wasser getaucht, die beiden Papiere trennen sich und das unlösliche Pigmentbild, welches eine grössere Adhäsion für das einfache Uebertragungspapier besitzt, bleibt an diesem haften. Die vom Lichte nicht veränderte Gelatine-Pigmentmischung löst sich in warmem Wasser auf. — In ähnlicher Weise erfolgt der einfache Uebertragungsprocess auf Glas, Porzellan, Metallplatten etc.

2. Der doppelte Uebertragungsprocess gibt die Pigmentbilder in richtiger Stellung. Das unter dem Negativ belichtete Pigmentpapier wird in Wasser eingeweicht und durch einen einfachen Druck entweder an ein mit Collodion begossenes Spiegelglas oder an ein speciell dazu präparirtes Papier („Entwicklungspapier") gepresst, woran es adhärirt und worauf das Bild mittels warmen Wassers entwickelt wird. Das Bild haftet nunmehr am Glase oder „Entwicklungspapier." Man legt nun ein gefeuchtetes speciell präparirtes Papier („doppeltes Uebertragungspapier") auf dieses Pigmentbild, presst es an und lässt trocknen; das Doppel-Uebertragungspapier besitzt eine stärkere Adhäsion zum Pigmentbilde, als das Entwicklungspapier oder collodionirte Glas und nimmt das Pigmentbild mit, welches nunmehr an der definitiven Unterlage haftet.

Je nach der Beschaffenheit des Materials, auf welches das Pigmentbild — sei es mittels einfacher oder doppelter Uebertragung — gebracht werden soll, wurden vielfache Abänderungen des Pigmentverfahrens bekannt gemacht, von welchen sich mehrere in die Praxis einbürgerten.

FÜNFUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

HILFSAPPARATE ZUM PIGMENTVERFAHREN.

I. Der Quetscher.

Zum Andrücken der feuchten, chromirten Pigmentpapiere auf Glas, Papier etc. bedient man sich eines Lineals mit einer elastischen Kautschukkante, des sog. „Quetschers“.

Der „Quetscher“ besteht aus einem Streifen Kautschuk (*AB*) von beiläufig 2—3 mm Dicke, 2 cm Höhe und 20—30 cm Länge, welchen man zwischen zwei Holzleisten (*CD* Fig. 109) einklemmt. Oder man biegt ein Stück vulkanisirten Kautschuk um und klemmt ihn zwischen zwei Holzleisten, so dass die umgebogene Seite heraussieht.

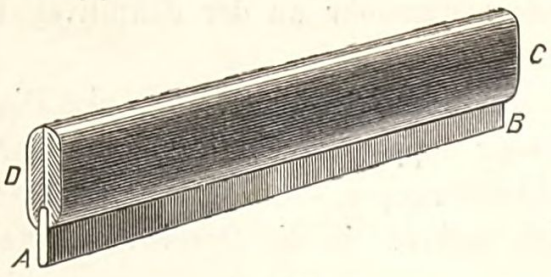


Fig. 109.

Fig. 110.

Mitunter wendet man auch den Rollenquetscher an, welcher in Fig. 110 abgebildet ist. Er wird in ähnlicher Weise, wie der vorhin geschilderte, zum Anpressen von Papieren an die diesbezüglichen Unterlagen verwendet.

Bei Behandlung kleinerer Flächen kann man sich statt des Quetschers der Hand bedienen. Zum Andrücken des Pigmentpapieres an Glas, nach dem Chromiren (s. unten), oder auf Glas, Papier etc. beim Uebertragungsprocess leistet der Quetscher aber gute Dienste.

Damit beim Streichen der Papierrückseite sich keine Papierfasern abreiben, was beim unmittelbaren Bearbeiten des Pigmentpapieres mit dem Quetscher leicht eintritt, legt man auf das Papier ein Stück dünnen gelben Wachstaffet oder dünnen Kautschukstoff und wendet dann erst den Quetscher an.

II. Das Photometer oder Aktinometer.

Beim Pigmentpapier ist es unmöglich, das Fortschreiten der Lichtwirkung auf die empfindliche Schicht direct wahrzunehmen, weil dieselbe schwarz ist und das Licht keine sichtbare Veränderung darauf hervorbringt. Man ist deshalb über die Dauer der Belichtung vollkommen im Ungewissen, wenn man nicht sog. Photometer oder Aktinometer anwendet, wie dies schon von Swan[1]) empfohlen worden war.

Nachdem die verschiedenen Aktinometer oder Photometer bereits im I. Bande dieses Werkes beschrieben wurden, so kann ich mich hier auf die Beschreibung der für den Pigmentdruck gebräuchlichsten Instrumente beschränken.

1. Vogel's Scalenphotometer ist das am meisten im Pigmentverfahren verwendete Photometer. Es ist ein sog. Scalenphotometer,[2]) welches aus stufenförmig übereinandergelegtem Seidenpapier besteht; dessen Dicke somit gradatim von einem Ende zum anderen wächst und auf welches in gleichen Abständen schwarze Zahlen aufgedrückt sind. Das Licht dringt dabei durch die transparente Scala und bräunt den darunter liegenden Papierstreifen, wobei natürlich die Färbung zuerst am dünnen Ende auftritt und allmählich nach dem dicken Ende vorschreitet. Die aufgedrückten Ziffern erscheinen weiss auf dunklem Grunde. Fig. 111 zeigt die Abbildung von Vogel's Photometer. Der untere Theil *T* enthält eine Feder *f*, welche gegen ein Brettchen *h* drückt. Man öffnet diesen Theil bei *d*, nimmt das Brettchen heraus und füllt das Kästchen mit passend zugeschnittenen lichtempfindlichen Papieren, welche gegen die Bleche *b b* gedrückt werden. Die transparente Papierscala ist an einen Glasstreifen befestigt, welcher an dem Deckel *D* sitzt. Dieser wird niedergeklappt und der Haken *Z* geschlossen. Ein zweiter einfacher Holzdeckel *L* über dem ersten schliesst das Ganze vom Lichte ab; dieser Holzdeckel wird behufs Exposition geöffnet.

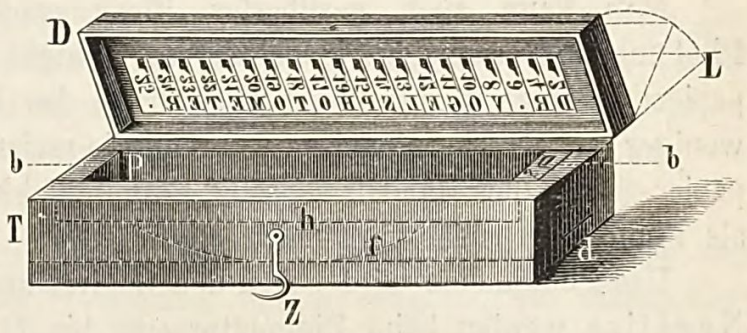


Fig. 111.

Das empfindliche Photometerpapier ist entweder ein mit Kaliumbichromat getränktes Papier, welches sich am Lichte rasch bräunt

1) Swan's Pigmentdruck, beschrieben von Simpson. Deutsch von H. W. Vogel. Berlin 1868. S. 41.

2) S. dieses Handbuch. Bd. I, Erste Abth., S. 404 (2. Aufl.).

oder gesilbertes Papier. Es ist empfehlenswerth, die Photometerpapiere in derselben Kaliumbichromatlösung zu baden, welche zur Herstellung des Pigmentpapieres dient, weil dann die Copirungsverhältnisse thunlichst analoge sind. Stellt man eine eigene Chromlösung her, so kann eine filtrirte Lösung von 4 Th. Kaliumbichromat in 100 Th. Wasser benutzt werden. Mitunter kann es erwünscht sein, ein langsam copirendes Photometerpapier zu benutzen; dann erfüllt eine Lösung von 5 Th. Kaliummonochromat in 100 Th. Wasser diesen Zweck, denn hiermit werden die Papiere 3—4 mal unempfindlicher als mit Bichromat[1]) und sind gleichzeitig haltbarer. Man taucht photographisches Rohpapier (Rives- oder Steinbachpapier, gewöhnlich sogenanntes acht Kilogrammpapier) ganz in die Chromlösung unter und hängt es nach drei Minuten langem Baden zum freiwilligen Trocknen in der Dunkelkammer auf. Das so bereitete Papier kann ungefähr 1—2 Wochen lang in verschlossenen Büchsen aufbewahrt werden; später bräunt es sich von selbst.

Man kann auch gesilbertes Eiweisspapier zum Beschicken des Photometers verwenden, jedoch ist es weniger empfindlich als Chromatpapier; es zeigt in der Regel zwei Grade des Vogel'schen Photometers weniger an, als Chrompapier, während die meisten Aristo- oder Celloïdinpapier-Sorten des Handels dieselbe Empfindlichkeit besitzen und bequem als Photometerpapier verwendbar sind.

Das Photometer wird neben den Copirrahmen aufgestellt und dünne Negative werden beim Pigmentprocess bis 11 Grad,

mittlere Negative 12—14 „
dichte Negative 16—20 „

des Vogel'schen Photometers copirt.

Die Photometergrade werden entweder bei gedämpftem Tageslichte, oder besser bei hellem Lampenlichte in der Dunkelkammer abgelesen. Man liest im geöffneten Photometer an dem Photometerpapier die letzte sichtbar gewordene Zahl der Photometerscala ab. Ein Ueberschreiten des Copirgrades um einen Grad schadet wenig.

Beim Arbeiten im Grossen legt man alle dünnen Negative mit einem Photometer zugleich aus, dann die dichten und bestimmt für jede Sorte von Negativen den Copirgrad, so dass man mit zwei oder drei Photometern viele Copirrahmen controliren kann.

Die Photometergrade des Vogel'schen Photometers stehen keineswegs im selben Verhältniss wie Thermometergrade, sondern schreiten in geometrischer Progression vor.[2]) Der Werth der Scalentheile hängt

---

1) Photographische Correspond. 1895. Septemberheft.

2) S. Eder's Handbuch d. Phot. Bd. I, Erste Abth., S. 407.

von der Undurchsichtigkeit der Papierscala ab. Bei Vogel's Photometer gelten folgende Scalenwerthe.

Grade	Angezeigte Lichtmenge	Grade	Angezeigte Lichtmenge	Grade	Angezeigte Lichtmenge
2	1,61	13	22,11	20	117,5
4	2,59	14	27,88	21	149,2
6	4,17	15	35,45	22	189,1
8	6,70	16	44,89	23	239,7
10	10,84	17	57,01	24	300,7
11	13,36	18	72,51	25	391,9
12	17,38	19	92,08		

Will man demnach ein Negativ, welches bei gewöhnlichen Bildern mit 13 Grad fertig copirt ist, doppelt so lange copiren lassen, d. h. die doppelte Lichtmenge darauf wirken lassen, so copirt man keineswegs bis $2 \times 13 = 26$, sondern nur bis 16.

In neuerer Zeit bringt Talbot in Berlin ganz ähnliche Scalenphotometer unter dem Namen „Sawyer's Photometer" in den Handel, welche gleichfalls eine Seidenpapierscala besitzen, von ähnlicher Undurchsichtigkeit (ähnlichem Scalenwerth) wie bei Vogel's Photometer; das Sawyer'sche Photometer ist wohlfeiler.

2. Das „englische" oder „Büchsenphotometer" ist ein sog. Normal-Farbenphotometer,[1]) welches darauf beruht, dass man Chlorsilberpapier bis zu einer gewissen Normalfarbe sich bräunen lässt, wozu jedesmal eine constante Lichtmenge nöthig ist. Es besteht aus einer Büchse von Eisenblech *ABCDE* (Fig. 112), deren Deckel *M* ein rundes Glas enthält, welches mit Ausnahme eines schmalen Streifens mit Oelfarbe chokoladenbraun angestrichen ist, welchen Farbenton gesilbertes Albuminpapier im Sonnenlichte binnen $1^1/_2$ Min. annimmt. Im Innern der Büchse befindet sich ein Streifen (*E*) gesilbertes Papier (circa 15 mm breit), welchen eine federartige Vorrichtung immer gegen das Glas drückt. Wenn die Farbe derjenigen des angestrichenen Glases entspricht, hat man einen Grad des Photometers. Man verschiebt dann den Papierstreifen ein wenig, wonach man einen zweiten Grad copiren kann. — Ein Negativ von mittlerer Dichtigkeit braucht zwei Grade, um auf Pigmentpapier eine gute Copie zu haben.

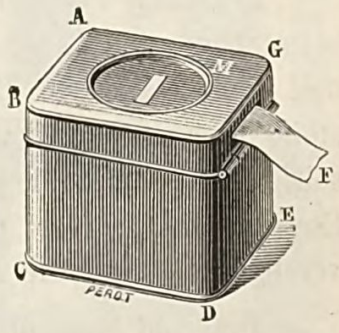


Fig. 112.

1) S. Eder's Ausf. Handbuch d. Phot. I. Bd., 1. Abth., S. 400.

Das gesilberte Papier wird in der Regel auf citronensäurehaltigem Silberbade hergestellt, indem man Albuminpapier auf einer filtrirten Lösung von

Wasser	120	Theile,
Silbernitrat	10	„
Citronensäure	10	„
Alkohol	10	„

durch 3 Minuten schwimmen lässt und dann trocknet. Es hält sich mehrere Wochen lang.

Mitunter verwendet man auch Büchsenphotometer mit mehreren Farbentönen, z. B. das Woodbury'sche Photometer, welches im Bd. I, Abth. 1 dieses Werkes beschrieben und abgebildet ist. Man kann auch die Lichtwirkung mittels darübergelegter gelber oder grüner Gelatinehäutchen schwächen, falls man sehr dichte Negative zu copiren hat.

Alle diese Normalfarben-Photometer leiden an dem Uebelstande, dass nur sehr schwer der Ton der Normalfarbe mit dem des empfindlichen Papieres in Uebereinstimmung zu bringen ist (s. Bd. I, 1. Abth., Seite 402).

Ueber Methoden, mittels welcher man Pigmentpapiere ohne Photometer copiren kann, s. unten.

III. Copirrahmen.

Für das Pigmentverfahren kann jeder gewöhnliche Copirrahmen benutzt werden,[1]) es muss jedoch eine gute, hinlänglich starke Feder und eine elastische Papier-, Kautschuk- oder Filzeinlage das ziemlich steife Pigmentpapier völlig an das Negativ andrücken. Drei- oder vierseitige Copirrahmen-Deckel in Charnieren sind überflüssig, weil das Copiren des Bildes ohnedies nicht beobachtet werden kann. Selbstverständlich sind die Rahmen trocken zu halten.

Wünscht man einen Tonrand mittels Masken über die Pigmentbilder zu copiren, so braucht man eigene Vorsichtsmassregeln, damit man die Papiermasken richtig auflegt; beim Silberpapier ist dies verhältnissmässig leicht, weil man das fertige Bild vor sich sieht, während beim Pigmentpapier eine gleichmässig schwarze Fläche vorliegt.[2]) Um ein richtiges

1) S. Eder's Ausf. Handb. d. Photogr. Bd. I, Ergänzungsband.

2) Wenn die Schablone zwischen Negativ und Pigmentpapier liegt, so bemerkt man nach beendigtem Copiren einen nur schwachen Eindruck des Ausschnittes; man kann dann bei einiger Vorsicht die Contramaske auflegen, so dass das copirte Bild gedeckt wird.

Uebereinstimmen der zu copirenden Masken zu sichern, bedient man sich am besten des von Sarony[1]) eingeführten Copir- und Tonrahmens,

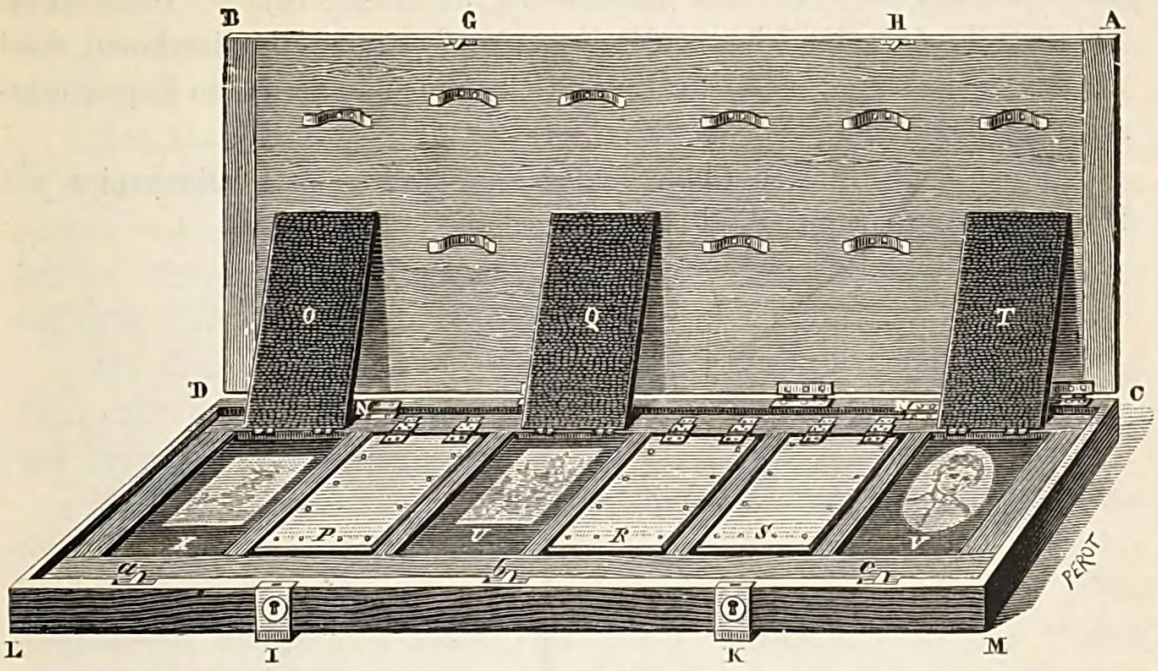


Fig. 113.

welcher zugleich zwei bis sechs Negative umfasst. Fig. 113 zeigt denselben.

Ein Holzrahmen $DCML$ enthält einen doppelten Boden, auf welchen die Negative gelegt werden. Er ist ein wenig grösser als nöthig um verschiedene Formate von Negativen einlegen zu können.

Nachdem der innere Boden geschlossen ist, wie Fig. 113 es zeigt, werden die mit einer Schablone geschnittenen Papiere in ihre Fächer gelegt, indem man Acht gibt, dass das Papier immer nach links und in die Höhe geschoben wird, wo es den Rahmen berühren muss.

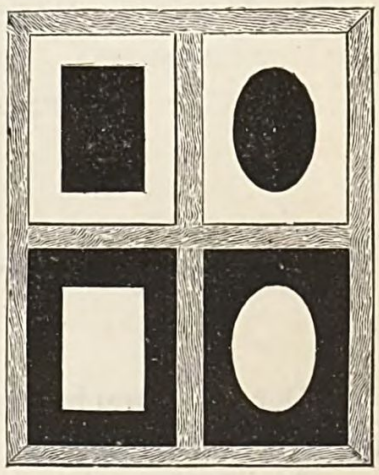


Fig. 114.

Man schliesst alsdann die mit Charnieren versehenen Klappen $OPQRST$, nachdem man das Papier auf der Rückseite mit Bleistift gezeichnet hat.

Wenn alle Klappen geschlossen sind, schliesst man den Deckel $ACDB$ und der Rahmen ist fertig.

Die Negative copiren nun; der äussere Theil des Negatives jedoch ist durch ein schwarzes oval oder viereckig ausgeschnittenes und auf den doppelten Boden geklebtes Papier geschützt (Fig. 114).

---

1) Monckboren's Kohleverfahren. 1878. S. 32.

Nachdem dieses geschehen ist, benutzt man einen zweiten Copirrahmen, bei dem aber das Oval und das Viereck in Schwarz gebildet sind, und der äussere Theil durchsichtig ist (Fig. 114). — Dieser zum Antonen des äusseren Theiles des Negatives bestimmte Copirrahmen wird wie der vorige angewendet, nur bedarf es kaum einige Secunden Expositionszeit, um den richtigen Ton zu erhalten.

Wenn man in den Copirrahmen durchsichtiges Gelatinepapier mit Firma klebt, so copirt dies zu gleicher Zeit.

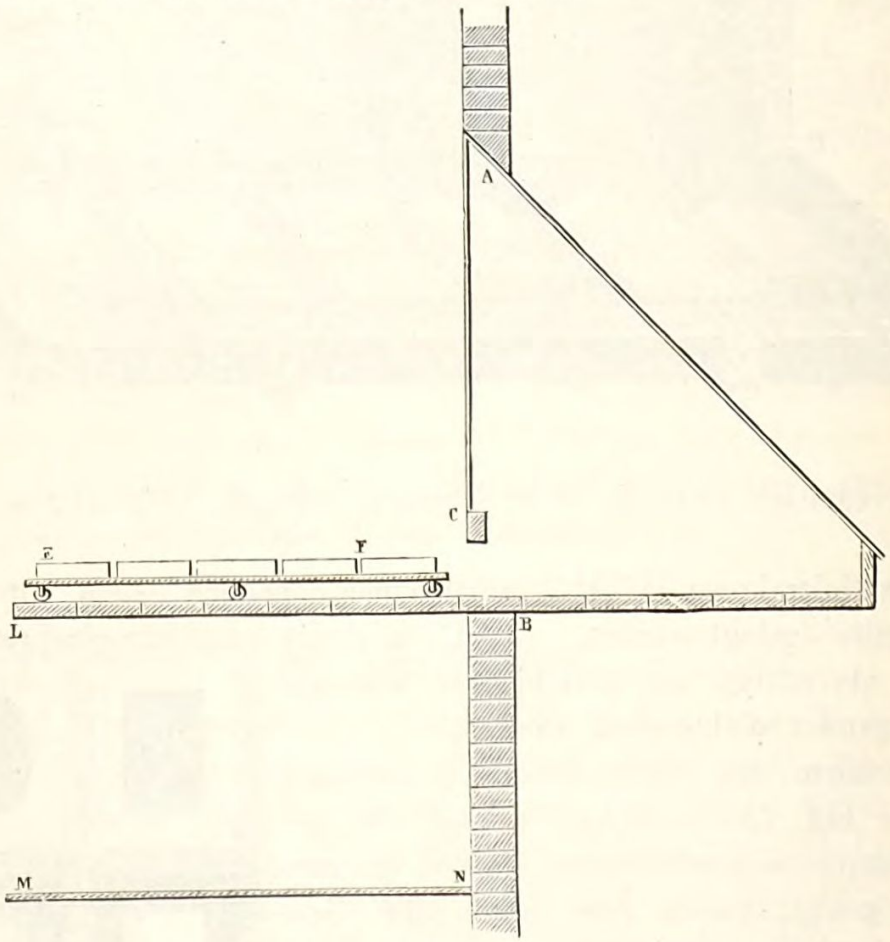


Fig. 115.

Der Photograph von Fach kann sich sein Geschäft sehr vereinfachen, wenn er nach folgender Art verfährt:

Der Tisch, auf dem die Copirrahmen liegen, ist auf der einen Seite immer viel mehr erhellt, als auf der andern, und man kann diesen Effect noch erhöhen, indem man einen Theil der Fenster mit 1, 2 oder 3 dünnen Vorhängen bedeckt.

Indem man die Copirrahmen, welche die schwachen Negative aufnehmen auf den dunkleren Theil des Tisches legt, und die, welche langsamer copiren, auf den helleren Theil, wobei das Photometer in der Mitte einen festen Platz einnimmt, kann man mit einer ganzen Reihe von Rahmen, mit einem einzigen Photometer copiren.

Wenn das Copiren fertig ist, muss man schnell auf der Oberfläche der Copirrahmen Cartons vertheilen, welche das Licht abhalten. Ebenso muss man, wenn man die Copirrahmen mit neuem Papier versehen, auf den erhellten Tisch legt, sie bedecken und dann alle Bedeckungen auf einmal oder doch sehr schnell nach einander wegnehmen.

Man kann hierbei die in Fig. 115 abgebildete Anordnung benutzen.

Sarony in Scarborough schliesst, statt den Theil AB offen zu lassen, von dem Tisch BD, auf welchem man copirt, diese Wand mit gelbem Glase ab, mit Ausnahme des untern Theiles, woselbst er eine Oeffnung CB von 5—6″ Höhe lässt.

Auf dem Tische B kann eine andere leichtere Tischplatte EF, bedeckt mit den Copirrahmen und dem Photometer in der Mitte, hin- und hergeschoben werden.

Man leert und füllt nun alle Copirrahmen, im Innern geschützt vor dem weissen Lichte, und schiebt dann die Tischplatte EF auf den Tisch B ins volle Licht. Das Photometer steht in E, wo man es leicht wegnehmen und prüfen kann. Da es am äussersten Ende des Tisches am hellsten ist, so stellt man hier die kräftigsten Negative aus.

IV. Verschiedene Utensilien.

Weiter benöthigte man zum Pigmentdruck noch einige Tassen zum Chromiren des Pigmentpapieres (s. unten), einige Stücke Kautschukleinwand oder Wachstaffet, einige Spiegelgläser, Thermometer, Copirrahmen und passende Entwickelungströge (s. unten).

SECHSUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

FABRIKATION DES PIGMENTPAPIERES.

Das „Pigmentpapier“ ist mit einer innigen Mischung von Gelatine und Farbstoff (Pigment) in gleichmässiger Schicht bedeckt. Es ist an und für sich unempfindlich gegen Licht und erhält seine photographischen Eigenschaften erst durch Hinzufügen von Bichromat. Nur in seltenen Fällen fügt man das chromsaure Salz zur Pigmentgelatine-Mischung vor dem Auftragen auf Papier, weil chromirte Papiere nur einige Tage haltbar sind; die Erzeugung fertig chromirter Pigmentpapiere geschieht nur in jenen grossen Etablissements, in welchen Pigmentpapier fabrizirt und unmittelbar auch zur Bilderzeugung verarbeitet wird; dies findet z. B. bei Hanfstaengl in München statt, wo 50 bis 60 Rollen Pigmentpapier pro Tag für Verlagszwecke erzeugt und sofort auch verarbeitet werden. Die in den Handel kommenden Pigmentpapiere werden jedoch stets ohne Chromatzusatz hergestellt und müssen erst vor ihrer Verwendung durch Baden in Lösungen von Kaliumbichromat etc. lichtempfindlich gemacht werden.

Das Rohpapier, welches hierfür verwendet wird, soll glatt, gut satinirt und wenig geleimt sein. Eine unegale Papierschicht überträgt alle Unebenheiten an die Pigmentschicht und man soll deshalb Papier von recht gleichmässiger feiner Textur zur Herstellung von Pigmentpapier verwenden.

Die Wahl der Gelatine ist wichtig für die Eigenschaften des Pigmentpapieres; sie ist weitaus schwieriger als die Wahl des Papieres. Viele gewöhnliche weiche Gelatinesorten des Handels geben Pigmentschichten, welche sich in warmem Wasser leicht auflösen, aber den Bildern mangelt die Kraft; sie werden schon bei 20 Grad C. flüssig. Es ist daher unmöglich, im Sommer solche Papiere anzuwenden.

Andererseits gibt eine schwerlösliche „harte“ Gelatine, welche z. B. für Emulsionsbereitung (zu Bromsilbertrockenplatten) sehr günstige Resultate liefert, unbrauchbares Pigmentpapier, weil es sich in warmem

Wasser nicht völlig „entwickeln“ lässt, d. h. Reste von unlöslicher Pigment-gelatine-Mischung am Papiere lässt, wodurch die Copien tonig werden.

Specialsorten von Gelatine für Pigmentdruck erzeugt Nelson in London. Sie ist leicht löslich und wird deshalb mit festerer Gelatine, z. B. Lichtdruckgelatine von Winterthur, Gelatine von Coignet (Paris) vermischt. Für starke Sonnenhitze kann man auch 10 bis 20 Proc. Hausenblase zusetzen, welche eine sehr feste Gallerte gibt.

Eine gute Gelatine für Pigmentprocess soll binnen 24 Stunden in kaltem Wasser das 12 bis 18fache Gewicht an Wasser aufnehmen; Gelatine, welche wenig Wasser aufsaugt, ist nach Monckhoven minderwerthig für diesen Zweck.

Die meisten Gelatinesorten des Handels enthalten fette Stoffe, welche sehr schädlich sind, indem sie in der Pigmentschicht weisse Punkte erzeugen.

Die Farben, welche man zur Pigmentpapiererzeugung verwendet, sollen thunlichst beständig sein, wie chinesische Tusche, Elfenbeinschwarz oder Kienruss, Eisenoxyd, Alizarin, Purpurin etc.

Chinesische Tusche ist eine sehr feine Mischung von Kohle, einem Klebmittel, z. B. Gummi, Zucker etc. und einer wohlriechenden Essenz. Man muss sie erst pulvern, lange Zeit (z. B. drei bis vier Wochen) in kaltem Wasser stehen lassen und dann mit einem Farbenreiber auf einer matten Glastafel mit Seife, Zucker oder Glycerin abreiben und in gleichmässiger Schicht darauf ausbreiten. Tusche liefert Bilder von gelblich-schwarzem Ton, welcher für das Auge unangenehm ist, weshalb man rothe und blaue Pigmente beifügt.

Purpurin in Soda gelöst, gibt einen lebhaft rothen Ton; Alizarin wird unter denselben Umständen purpurfarbig.

Kupferferrocyanür mit Eisenoxyd geben klare rothe Töne. Dagegen gibt Carmin, Cochenille und alle Farben, welche viel Alaun (resp. Thonerde) enthalten, nur sehr schwierig klare Pigmentdrucke, weil der Thonerdegehalt (namentlich unter Mitwirkung des Bichromates) die Gelatineschicht schwer löslich macht und die Weissen des Bildes dadurch belegt werden.

Gute Farben sind auch gebrannte Umbraerde, Indigo, Van Dyck-Braun, Engelroth und Indischroth (s. u.).

Die Fabrikation von Pigmentpapier hat sich zu einer ansehnlichen, regelmässigen Fabrikation entwickelt,[1]) so dass es gegenwärtig vortheilhafter ist, dasselbe von den Fabriken zu beziehen, als es selbst herzustellen. Man findet im Handel Pigmentpapier von den verschiedensten

1) Z. B. erzeugt Hanfstaengl in München 1000 bis 1200 m Pigmentpapier (82 cm breit) pro Tag.

Nuancen vor, z. B. reines Schwarz, Schwarzbraun, Braun, Sepia, Purpurbraun, Photographieton, Blau, Röthel etc. Die grösseren Fabriken, wie z. B. Hanfstaengl in München versenden Probecollectionen von verschiedenen Pigmentpapieren in kleinerem Formate, an welchen man die Bildnuancen erproben kann;[1]) ebenso ist dies bei der Autotyp-Comp. (London), Braun (Dornach), Lamy (Paris) u. A. der Fall. Das für grösseren Bedarf bestimmte Papier wird in grösseren Rollen abgegeben, welche beiläufig $^3/_4$ m breit und 3—4 m lang sind. Hanfstaengl's Rollenpapier ist für gewöhnlich 82 cm breit und 4 m lang.

Das Pigmentpapier, welches zur Herstellung von Bildern auf Papier etc. bestimmt ist, enthält weniger Farbstoff, als das für Glas-Diapositive bestimmte. Deshalb führen die Fabrikanten (z. B. Hanfstaengl, Autotyp-Comp., Braun) neben gewöhnlichem Pigmentpapier auch sog. „Diapositivpapier", welches letztere beiläufig 50 Proc. mehr Farbstoff enthält als das erstere. Ueberdies wird in neuerer Zeit auch Pigmentpapier für heliographische Zwecke (Kupferätzung) erzeugt und in den Handel gebracht, welches in der Regel einen röthlichen Farbenton besitzt und zum Uebertragen auf Kupferplatten bestimmt ist; das Pigmentbild dient in diesem Falle als Aetzgrund für die Platte, welche mittels Eisenchlorid geätzt wird (Heliogravure).

Aber auch die für Papierbilder bestimmten Pigmentpapiere variiren in ihren Eigenschaften und zwar namentlich bezüglich des Farbstoffgehaltes.

Je reicher die Gelatine-Pigmentschicht an Farbstoff ist, desto rascher und kräftiger wird der Pigmentdruck werden, denn es wird in diesem Falle die beim Belichten unlöslich werdende chromirte Gelatineschicht viel Pigment einschliessen und deshalb das Bild kräftiger erscheinen, als wenn farbstoffarme Schichten verwendet werden; pigmentreiche Papiere können doppelt so empfindlich erscheinen, als pigmentarme. Die Fabrikation des Pigmentpapieres wird also im Bedarfsfalle derartig geführt werden können, dass man die Pigmentschicht sowohl für harte als auch sehr weiche Negative anpassen kann; man wird den Gehalt des Papieres an Farbstoff variiren und eventuell auch noch weiter durch Hinzufügen fremder Zusätze, z. B. Glycerin (s. S. 353), das Entstehen contrastreicherer Copien begünstigen; dadurch gewinnt man einen grösseren Spielraum bezüglich der Verwendbarkeit harter oder weicher

1) Das Pigmentpapier erscheint in der Aufsicht fast immer schwarz oder sehr dunkel, so dass man die Farbennuance desselben nicht beurtheilen kann; um genau die Farbe des Pigmentes zu erkennen, muss man ein Bild davon machen.

Matrizen für den Pigmentdruck, als dies durch die allgemein übliche Aenderung der Concentration des Chrombades (s. u.) allein möglich ist.

In der That bringt die Autotyp-Comp. in London seit 1892 sog. „Extra rapid-Pigmentpapiere“ in den Handel, welche mehr Pigment enthalten und demzufolge nur $^1/_3$ der Belichtungszeit von den an Farbstoff ärmeren Pigmentpapieren erfordern.

I. Bereitung der gefärbten Pigmentmischung.

Die Gelatine wird erst zur Erweichung eine Stunde lang in sehr kaltes und reichlich viel Wasser gelegt. Die Blätter werden einzeln herausgezogen und mehrere Tage lang an einem kühlen Orte liegen gelassen. Auf diese Vorsichtsmassregel legte Monckhoven, welcher selbst Pigmentpapier im Grossen erzeugte, viel Werth, damit man gleichmässige Schichten erhält. Nach dieser Zeit wird jedes Kilogramm Gelatine durch diese Hinzufügung von kaltem Wasser auf ein Gewicht von acht bis neun Kilogramm gebracht. Man fügt hierauf 200 g Zucker und eventuell eine geringe Menge Seife und Glycerin hinzu.

Die gequollene Gelatine wird dann auf 35 Grad C. erwärmt, dann mischt man die mittels Maschinen feinst geriebenen Farbstoffe (Pigmente) mit einem Theile der flüssigen Gelatine, fügt den Rest der Gelatine hinzu und filtrirt durch Flanell; die gefärbte Mischung ist dann fertig.

Bei fabriksmässigen Betrieb wird die Gelatine-Pigmentmischung mit einer kleinen Menge von in Alkohol gelöster Carbolsäure (oder seltener Creosot) vermischt, in Kübel zum Erstarren ausgegossen und dann die gallertartigen Klumpen (von mehreren Kilogrammen an Gewicht) an kühlen Orten aufbewahrt, wo sie sich (zufolge des Zusatzes eines Antisepticums) lange Zeit halten. Im Falle des Bedarfes einer Pigmentmischung von bestimmter Farbe wird ein Stück der Pigmentgallerte abgeschnitten, geschmolzen und verarbeitet. Wird die Pigmentmischung sofort auf Papier aufgetragen und getrocknet, so ist der Zusatz von Carbolsäure vollkommen überflüssig, da das getrocknete Pigmentpapier der Fäulniss nicht unterworfen ist.

Zur Pigment-Gelatinemasse pflegt man gewisse weitere Zusätze zu machen.

Die Hinzufügung von Zucker oder Glycerin, sowie Seife verbessert die Eigenschaften des Pigmentpapieres,[1]) in dem dasselbe ge-

1) Aehnlich wirkt auch ein Zusatz von Fischleim, wie man ihn im amerikanischen Kupfer-Emailprocess verwendet: derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur teigartig und in kaltem Wasser löslich. Zusatz dieses Präparates zur gewöhnlichen Gelatine erhöht die Löslichkeit der letzteren in lauwarmem Wasser, sowie die Geschmeidigkeit.

schmeidiger wird, besser beim Uebertragen adhärirt, sich leichter in warmem Wasser löst und der Runzelbildung vorbeugt.

Trotzdem Gemische von Zucker oder Glycerin mit Bichromat lichtempfindlich sind, so kommt bei der Fabrikation von Pigmentpapier dennoch nur die mechanisch bewirkte Vermehrung der Löslichkeit der Gelatinemasse in Betracht.

Zucker mit Kaliumbichromat ist lichtempfindlich: das Gemisch bräunt sich im Lichte, wird schwerer löslich und verliert seine Klebrigkeit. Trotzdem wirkt der Zusatz von Zucker zum Pigmentpapier oder zur Chromatlösung nicht photochemisch, denn der Belichtungsprocess ist bei der relativ viel lichtempfindlicheren Chromatgelatine schon beendigt, bevor die Lichtwirkung auf den viel unempfindlicheren Chromatzucker recht zur Geltung kommt. Glycerin mit Bichromat verändert seine Farbe im Lichte rasch zu Braun und Grün und wird dickflüssig und schwerer in Wasser löslich. Beide befördern mechanisch die Löslichkeit der Gelatine in warmem Wasser und erleichtern deshalb die Entwicklung (Eder, Reactionen der Chromsalze und Chromate auf Gelatine. 1878. S. 75).

Zucker und noch mehr Glycerinzusatz macht die Gelatine im Wasser leichter aufquellbar und leichter löslich, weshalb sich die Pigmentbilder in diesem Falle leicht entwickeln. Der Zusatz an Zucker und Glycerin wird je nach der Trockenheit und Temperatur der Luft, mitunter auch mit der Jahreszeit variirt und beträgt im Durchschnitte 10 bis 20 Proc. (in einzelnen Fällen sogar über 30 Proc.) vom Gewichte der trockenen Gelatine. Grössere Mengen von Glycerin machen bei feuchter Witterung das chromirte Pigmentpapier unempfindlich, die Copien werden zu contrastreich und hart. Deshalb unterlassen Manche den Glycerinzusatz, obschon der zielbewusste Zusatz von Zucker und Glycerin ein gutes Mittel ist, um die Eigenschaften des Pigmentpapieres zu reguliren.

Der Zuckerzusatz wird für jede Art von Pigmentpapier empfohlen, insbesondere auch für solches, welches für Woodbury-Druck dient (Woodbury, Phot. Archiv. Bd. 7, S. 29). Martin fügte Zucker zu und zwar 37 Proc. vom Gewichte der Gelatine (Martin's Handbuch d. Emailphotogr.): Bolas 33 Proc. (Phot. Mitth. Bd. 9, S. 229). Husnik (Husnik's Heliographie), Woodbury (Phot. Mitth Bd. 9, S. 229) u. A. setzten Zucker und Glycerin zu (vergl. Eder, Reactionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine. 1878. S. 75). — Zur Fabrikation von Pigmentpapier nimmt man bis zu 30 Proc. Zucker mit oder ohne Glycerin (Ott, Phot. Mitth. Bd. 9, S. 246); besonders in der Photogalvanographie wirkt der Zuckerzusatz gut (Scamoni, Handbuch d. Heliographie. 1872. S. 33). — Jedoch bringt der Zuckerzusatz zum Pigmentpapier mitunter auch Unzukömmlichkeiten mit sich. Nach Johnson soll der Zuckergehalt, den er selbst anfangs empfohlen hatte (Phot. Archiv. Bd. 10, S. 333) die Gelatineschicht der Pigmentpapiere den Einwirkungen der Feuchtigkeit und Trockenheit zu sehr zugänglich machen; bei trocknerem Wetter werden sie brüchig, mitunter sei die Schicht zu leicht löslich, so dass dieselbe sich im Chrombad auch bei gewöhnlicher Temperatur löst; er ersetzte daher den Zucker durch Seifezusatz (Bull. Soc. franç. Phot. 1870. S. 282; Phot. Archiv. Bd. 11, S. 219). Andererseits zieht

Cooper einen Glycerinzusatz dem Zuckerzusatz zum Pigmentpapiere vor (Phot. Archiv. Bd. 5, S. 363; Phot. News. 1864. S. 304). Ein Gelatinepapier, das keinen Zucker enthält, verhärtet rascher nach dem Sensibilisiren, denn der Zucker gewährt (ebenso wie Glycerin) dem Wasser mehr Angriffspunkte (Husnik, a. a. O.).

Um dem Pigmentpapier erhöhte Biegsamkeit und leichtere Löslichkeit zu ertheilen, fügt man der Gelatinemasse der Pigmentbilder circa $^1/_{15}$ bis $^1/_8$ ihres Gewichtes an Glycerin zu. Diesen Zusatz empfehlen Bollmann (Darstellung photogr. Kohlebilder. 1862. S. 30); Jeanrenaud (Phot. Archiv. Bd. 9, S. 67); Martin (Handbuch d. Photogr. 1865. S. 316); Swan (Phot. Archiv. Bd. 9, S. 24); Carey Lea (Phot. Archiv. Bd. 6, S. 178, 242 und 417); Boivin (Phot. Corresp. Bd. 12, S. 48); Monckhoven (Kohlephotographie. 1876. S. 11); Vidal (Phot. au charbon. 1877. S. 116) u. A. Andererseits hat der Glycerinzusatz zum Pigmentpapiere auch seine Gegner (Jeanrenaud, Bull. Soc. franç. Phot. 1869. S. 45; Liesegang, Phot. Corresp. Bd. 13, S. 164; Simpson, Phot. Mitth. Bd. 7, S. 168), indem der Ueberzug dadurch zu leicht löslich werden kann, in der Wärme leicht abfliesst und härtere Bilder gibt, als wenn man der Gelatine Zucker oder Seife zusetzt. Andererseits lässt sich nicht leugnen, dass ein mässiger Zusatz von Glycerin zur Pigmentmasse schönere Weissen gibt (Eder, Reaction der Chromsäure und Chromate gegen Gelatine etc. 1878. S. 86). — Verschiedene brauchbare Vorschriften zur Herstellung von Pigmentpapier mit verschiedenen dieser Zusätze theilen wir auf S. 356 dieses Werkes mit.

Ein Zusatz von Seife zum Pigmentpapier wurde wiederholt empfohlen (s. S. 353 und 360) und zuerst von Johnson in seinem englischen Patent vom 22. Januar 1870 erwähnt.[1]) Es werden (in der Regel neben 10 bis 20 Proc. Zucker vom Gewichte der Gelatine) variable Mengen von Seife zugesetzt. Anfangs hatte Johnson Schmierseife, d. i. ölsaures Kali empfohlen.[2]) Jetzt wird in der Regel gewöhnliche feste Natronseife verwendet (reine weisse Seife). Man setzt meistens 10 Proc. von dem Gewichte der Gelatine an Seife zu. Seifenzusatz wurde auch von Liesegang,[3]) Liebert[4]) empfohlen. Monckhoven fügt ausserdem noch Glycerin zu.[5]) — Swan bemerkt, dass das Bestreben der Pigmente, beim Reiben (zur Erzeugung von Pigmentpapier) zusammenzuballen, selbst wenn sie noch so feingemahlen sind, sich störend geltend macht; dagegen erweist sich ein Zusatz einer kleinen Menge von Seife zum Farbstoff sehr wirksam.[6])

Was den Farbstoffgehalt der Pigment-Gelatinemischung anbelangt, so schwankt derselbe je nach der Färbekraft des Pigmentes, sowie andererseits nach dem Zwecke des Pigmentpapieres (s. o.). Am

---

1) Johnson mischte 450 g Gelatine, 2 Liter Wasser, $6^1/_2$ g schwarze Farbe und 30 g Seife (Brit. Journ. of Photogr. 1870. S. 283).

2) Phot. Archiv. Bd. 11, S. 219.

3) Kohlephotographie. 1877. S. 36.

4) Phot. en Amerique. 1878. S. 500.

5) Kohlephotographie. 1876. S. 11.

6) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1894. S. 277.

stärksten sind Diapositiv-Pigmentpapiere gefärbt, welche reichliche Massen chinesischer Tusche enthalten, und zur Herstellung von transparenten Glasbildern bestimmt sind; für Papierbilder nimmt man weniger reichliche Mengen des Pigmentes (s. S. 352); mit sinkendem Farbstoff-(Pigment)gehalt sinkt auch die Empfindlichkeit des Pigmentpapieres, indem selbst geringe Mengen der durch kurze Lichtwirkung unlöslich gemachten Pigment-Gelatinemassen intensiv gefärbt erscheinen, sobald grosse Mengen Pigment incorporirt sind. Geringere Farbstoffmengen geben grössere Weichheit und Zartheit der Bilder. Zu kleine Mengen von Pigment machen die Pigmentbilder flau; allerdings dringt dann die Lichtwirkung tiefer ins Innere der Masse, erzeugt ein starkes Relief nach dem Entwickeln mit Wasser, aber die Färbung der unlöslich gewordenen Stellen ist dennoch wenig intensiv. So geringe Mengen von Pigment setzt man nur dann der Masse zu, wenn man starke Gelatinereliefs erzielen will, wie dies z. B. beim Woodbury-Verfahren und der Photogalvanographie erforderlich ist. Wir fassen hier hauptsächlich das eigentliche Pigmentverfahren für Papier- und Glasbilder ins Auge und wollen die Darstellung derartigen Papieres genauer beschreiben.

Die Gelatine-Pigmentmischung muss sehr reichlich auf das Papier gebracht werden, damit eine dicke Schicht entsteht. Man kann annehmen, dass je ein Kilogramm Gelatine beiläufig zehn Quadratmeter Papier bedecken muss oder dass durchschnittlich ein Liter Gelatine-Pigmentmischung genügt, um drei Bogen Papier (50 × 60 cm) zu bedecken.

A. Vorschriften zur Herstellung der Pigmentmischung.

Zur Herstellung von positiven Bildern auf Papier etc. dienen andere Pigmentmischungen als zur Herstellung von Glasdiapositiven oder zur Heliogravure. Wir wollen zunächst erstere erwähnen:

Nach Jeanrenaud[1]) [später identisch von Liebert (La Photogr. en Amerique. 1878. S. 500) empfohlen] mischt man für braunrothen Photographieton:

	Nelsongelatine No. 1	25 g,
	Nelsongelatine (Amber)	200 „
	Wasser	675 „
	Zucker (je nach der Temperatur)	30 bis 60 „
	Trockene Seife	25 „
Pigment	Indischroth (en pâte)	10 „
Pigment	Chinesische Tusche	8 „
Pigment	Alizarin	6 „

Diese Menge genügt zur Präparation einer Rolle Pigmentpapier im Formate 75 × 360 cm. Liebert benutzt niemals Glycerin, weil es die Bilder hart macht; nur wenn man

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1872. S. 31, 70 u. 103. — Jeanrenaud's ältere Versuche mit Pigmentpapier sind im Bull. Soc. franç. Phot. 1868. S. 66 beschrieben.

sehr flaue Matrizen zu copiren hat, verwendet er diesen Zusatz. — Soll das Papier in der Pigmentmasse chromirt und alsbald verarbeitet werden, so fügt Liebert obiger Masse 20 g Kaliumbichromat und 5 bis 10 g krystallisirte Soda zu; letztere macht das Papier weniger empfindlich und erhöht seine Löslichkeit in warmem Wasser während des Entwickelns.

Zur Erzielung anderer Farbentöne benutzt Jeanrenaud die folgenden Farben:

Für Chokoladebraun: 3 g Tusche, 2 g Eisenoxyd, 0,5 g Alizarin in Soda gelöst und 0,5 g Purpurin.

Für Kupferstichschwarz: 3,8 g Lampenruss, 4 g Carminlack, 2 g Indigo.

Für Warmschwarz: 6 g Lampenschwarz, 6 g Carminlack, 4 g gebrannten Umber, 2 g Indigo.

Für Dunkelbraun: 2,5 g Indigo, 6 g Indischroth, $1^1/_4$ g Carmin, 4 g Vandykbraun, 30 g Lampenschwarz.

Für Rothbraun: 6 g Tusche, 8 g Carmin, 8 g Vandykbraun.

Für Sepia: 4 g Lampenschwarz, 35 g Sepia de Cologne.

Für Transparentroth: 10 g Carmin, 6 g Indischroth, 4 g Tusche.

Fourtier[1]) benutzt zur Herstellung von Pigmentmischung (allerdings insbesondere für Pigmentdiapositive auf Glas) eine Mischung von 15 g Grenetine-Gelatine, 5 g harter Gelatine, 3 g Candiszucker, 2 g weisse Seife und 100 g Wasser. Dazu setzt er folgende Farben: Für reines Schwarz: 15 Th. Chinesische Tusche, 2 Th. Vandykbraun, 2 Th. venetianisches Roth (ein Theil der Farbmischung auf 30 Th. Gelatinemischung). — Für Violettschwarz: 20 Th. Tusche, 2 Th. Indigo, 1 Th. Carmin. — Für Purpur: 5 Th. Tusche, 5 Th. Indischroth, 2 Th. gebrannten Umber, 1 Th. Indigo.

Liesegang führt als geeignete Verhältnisse für die Pigmentmischung an:

Wasser	400 g,
Gelatine	100 bis 130 „
Seife	12 „
Zucker	20 „
feste Farbstoffe	3 bis 6 „

Die Farben können am besten in Teigform gekauft werden und man hat dann beiläufig die vierfache Menge zu nehmen.

Liesegang empfiehlt für: Photographieton: 4 g Tusche, 3 g Alizarinlack, 5 g Indischroth. — Rothbraun: 3 g Tusche, 4 g Alizarinlack, 4 g Vandykbraun. — Schwarz: 20 g Beinschwarz, 2 g Indigo, 1 g Alizarinlack. — Diapositive zum Vergrössern: 2 g Tusche, 3 g Indischroth, 5 g Carminlack.

Vidal[2]) verwendet eine Mischung von 150 g Gelatine, 1 Liter Wasser, 6 g Farbstoff und 20 g Glycerin; er giesst davon 400 ccm auf einen Bogen Papier (44 × 57 cm).

A. Ott, welcher längere Zeit hindurch bei Braun in Dornach Chemiker war, gibt zur Herstellung der Pigmentmixtur folgende Vorschrift:

Gelatine	100 Th.,
Candiszucker	25 „
Glycerin (wenn nöthig)	5 „
Wasser	300 bis 400 „
Farbstoff	2 bis 5 „

1) Fourtier, Les positifs sur verre. Paris 1892. S. 90.

2) Vidal, Traité de phot. au charbon. 1877. S. 53.

Soll die Mischung sofort chromirt werden, so fügt Ott 5 Th. Kaliumbichromat gelöst in 50 Th. Wasser hinzu. Der Zucker- und Glyceringehalt variirt mit der Löslichkeit der Gelatine; in unserem Klima ist das Glycerin meist überflüssig, dagegen für trockene Klimate nothwendig. Als Farbstoffe empfiehlt Ott: a) 6 g Russschwarz, 12 g gebrannte Sienaerde, 4 g natürliche Sienaerde, 8 g Purpurin, 0,5 g Preussischblau; oder b) 5 g Russschwarz, 10 g gebrannte Sienaerde, 10 g Alizarin, 5 g Preussischblau; oder c) 5 g Russschwarz, 10 g Purpurin, 15 g gebrannte Sienaerde, 5 g natürliche Sienaerde, 0,5 g Preussischblau auf je ein Kilogramm Gelatine.

Burton („Practical guide de Photogr. printing Processes" bei Marion) hält sich ziemlich an diese Vorschrift und empfiehlt die Anwendung eines Gemisches von Nelson's Opakgelatine mit Coignet's Gelatine (Goldmarke). Als Farbstoff ist Lampenschwarz oder besser chinesische Tusche verwendbar.

Jeanrenaud theilt eine Methode zur Reinigung von Pigmenten, welche zur Herstellung von Pigmentmixturen dienen, mit;[1]) sie besteht im Erhitzen mit Aetznatron (z. B. für Sepia); dadurch werden fremde Stoffe zerstört, welche auf die Gelatine coagulirend wirken. — Boivin sucht dasselbe durch Kochen mit concentrirter Lösung von Ammoniumbichromat zu erreichen (Phot. Corresp. 1875. S. 48); Lampenruss entfettet er durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Benzin, Aetzkali, Ammoniak und Wasser und reibt sie dann mit Glycerin zu einem Brei. Erdfarben werden feinst geschlämmt. — Despaquis[2]) entfettete die Farbstoffe durch Behandlung mit Ammoniak, wonach sie sich mit der Gelatine inniger mischten.

Graphit im Pigmentpapier gibt einen sehr hübschen den Bleistiftzeichnungen ähnlichen Effect; man reibt feinsten Graphit mit Glycerin in einer Reibschale zu einem steifen Teig und incorporirt ihn dann der Gelatinemasse (Boivin, Phot. Corresp. 1875. S. 49). Später stellte Obernetter in München (1894) solche Graphitbilder her.

Zur Herstellung von Röthelpigmentpapier gibt O. Sommer (Phot. Corresp. 1893. S. 414) folgende gute Vorschrift: Man giesse in eine Abdampfschale 900 ccm destillirtes Wasser und schneide 70 g weisse Gelatine hinein. Ist dieselbe gehörig aufgequollen, so schmilzt man im Wasserbade, damit die Gelatine nicht über 80 Grad C. erhitzt wird. Ferner nimmt man in eine Reibschale:

Engelroth	10	g,
Italienisch Roth in Pulver	5	„
Lampenruss	0,03	„
feinen weissen Zucker	30	„
destillirtes Wasser circa	100	ccm

und verreibt das Ganze zu einer sehr feinen, glänzenden Flüssigkeit. Diese Mischung wird dann in die gelöste Gelatine gemischt, fleissig umgerührt und dann durch einen Lappen nochmals filtrirt. Nun bringt man eine dicke Glasplatte mit Hilfe einer Wasserwage in eine genaue horizontale Lage, auf diese legt man einen in Wasser gut durchweichten Bogen Papier von stärkerer Qualität und in der Grösse von 50 : 60 cm, bedeckt denselben mit einem Saugbogen und quetscht mittels Kautschukreiber alles überflüssige Wasser hinweg. Nachdem man auch noch die Ränder des Papieres aufgebogen hat, giesst man genau den dritten Theil der filtrirten Flüssigkeit auf den Bogen und zertheilt diese schnell mittels eines Papierstreifens. Das Aufgiessen muss bei einer Zimmertemperatur von höchstens 16 Grad C. geschehen, indem die

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1872. S. 31.
2) Bull. Soc. franç. Phot. 1870. S. 31.

aufgegossene Flüssiskeit innerhalb $1^1/_2$ Minuten zum Stocken kommen muss, sonst fällt der ziemlich schwere Farbstoff zum grössten Theil auf die Papierfläche. Auch sei noch bemerkt, dass die Flüssigkeit direct vor dem Aufgiessen gut aufgerührt werden muss, ebenfalls um die Farbe vom Boden des Gefässes gut aufzumischen. — Das Quantum der angegebenen Gelatinepigment-Lösung ist für drei Bogen zu 50 : 60 cm berechnet. Wenn das Papier begossen und die Gelatine vollkommen gestockt ist, so legt man es auf einen mit dünnem Stoff überspannten Holzrahmen so zum Trocknen, dass die Luft von unten und oben dazu kann.

Weisses Pigmentpapier. Blair machte zuerst im Jahre 1870 den Vorschlag (Brit. Jour. Phot. 1. Juli 1870), weisses Pigmentpapier auf schwarze Unterlagen zu übertragen; z. B. verwendet er weisse Porcellanerde. Es führte Stefanowski in Wien im Jahre 1877 weisses Pigmentpapier in den Handel ein; er stellte es aus 100 Th. Gelatine, 25 Th. Glycerin, 25 Th. Zinkweiss, Barytweiss oder Wismuthweiss und verdünnen mit Wasser auf $1^1/_2$ Liter her; dieses weisse Pigmentpapier benutzte Stefanowski, um Glasdiapositive mit opaken weissen Umrahmungen zu umgeben (Phot. Corresp. 1877. S 132). Honikel machte im Jahre 1878 aufmerksam, dass man weisse Pigmentbilder auf dunklem Grund übertragen könne, dabei aber unter einem Diapositiv copiren müsse (Deutsche Photographen-Ztg. 1878. No. 7). Husnik versuchte weisse Pigmentpapiere durch Fällen von Chlorbaryum mit kohlensauren oder schwefelsauren Salzen bei Gegenwart von Gelatine herzustellen, erzielte aber nur schwierig eine gute Deckung. Besser fand er Wismuthweiss (Husnik, Die Heliographie. 1878. S. 157).

Schirm[1]) stellt eine weisse Pigmentmasse mittels

Gelatine	20	Th.,
Zinkweisspasta	100	„
(oder die Hälfte Zinkweisspulver)		
Zucker	9	„
Glycerin	2	„
Kaliumbichromat	1,8	„

her, welche auf Papier in der üblichen Weise aufgetragen wird. Benutzt man dieses Pigmentpapier zur Uebertragung eines Bildes, z. B. auf dunkelblauem Grunde, so lassen sich Decorationsstücke erzeugen, welche vortreffliche Imitationen der Emaillen von Limoges sind. Weisse Pigmentpapiere müssen zu diesem Zwecke nach einem Glasdiapositiv copirt werden. — Ferner lassen sich gewisse Hautkrankheiten mit weissem Pigmentpapier auf röthlichem Grunde sehr naturtreu abbilden.[2])

B. Pigmentpapier für Diapositive.

Zur Herstellung von Diapositiv-Pigmentpapier, welches für Fensterbilder (Glasdiapositive) bestimmt ist (vergl. S. 352), verwendet Dr. Szekely[3]) hauptsächlich Lampenruss nebst etwas Englischroth (Eisenoxyd), welche letztere Farbe den kalten Ton des Lampenruss bricht. Er mischt

---

1) Vogel's „Pigmentverfahren". Berlin 1892. S. 76.

2) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1892. S. 454.

3) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1889. S. 311.

Gelatine	250 g,
Hausenblase	25 „
Wasser	3500 „
Lampenruss oder Gasruss	30 „
Englischroth	50 „
Glycerin	80 „

Diese Menge genügt für acht Bogen Rivespapier gewöhnlichen Formates.

Ein Pigmentpapier von rother Farbe kann man mittels Drachenblut herstellen, worauf zuerst Dr. E. Albert[1]) in München aufmerksam machte. Er mischt 15 Th. Gelatine (halb hart, halb weiche Nelsongelatine), 150 Th. Wasser, dann 20 Th. Drachenblut, gelöst in 100 Th. Alkohol und 4 Th. Zucker in 100 Th. Wasser. [Manche Drachenblutsorten machen, wenn sie in alkoholischer Lösung der Gelatine zugesetzt werden, dieselbe unlöslich und die Pigmentschichten lassen sich nicht entwickeln. Eder.]

Um ein Diapositiv herzustellen, welches farbensatte, weiche Töne ergibt, empfiehlt die „Phot. Chronik. 1895. S. 66, folgende Pigmentmasse:

Küchengelatine	100 Th.,	
Hausenblase oder besser Gummi arab.	5 „	
Fischleim	50 „	werden in
Wasser	1800 „	

1 Stunde geweicht und hierauf im Wasserbade erwärmt. Inzwischen verreibe man mit einem Farbenläufer

Gasruss	18 Th.	mit
Alkohol	50 „	worauf man
Glycerin	30 „	und
Kernseife (concentrirt in Wasser gelöst zusetzt)	10 „	

Drachenblut wird mit Spiritus fein gerieben und dann mit obiger Farbemulsion innig vermischt. Das Ganze wird der warmen Leimlösung zugegeben und fortwährend gerührt. Je nachdem der Ton der Diapositive dunkel oder heller werden soll, versteht sich der Drachenblutzusatz zu 40 bis 60 Theilen. Statt Gasruss ist Rebenschwarz mit Vortheil zu verwenden, da diese Kohle ein bedeutend feineres, intensiveres Schwarz liefert und deshalb in Verbindung mit Drachenblut einen schöneren Ton ergibt. Nachdem die Pigmentmasse durch Flanell filtrirt worden, wird sie auf gutes Rohpapier gegossen, welches auf einer nivellirten, starken Glasplatte aufgequetscht wurde. Das Trocknen muss in einem kalten Raume vorgenommen werden. Das Empfindlichmachen des Papieres geschieht für normale Negative mit dreiprocentiger Kaliumbichromatlösung mit Ammoniakzusatz und zwar von der Rückseite aus, während der Zeit einer Stunde. Eine Härtung mit Alaun nach der Entwicklung ist verwerflich; ebenso zu langes Wässern.

Pigment-Gelatinepapier, welches zu Zwecken der galvanoplastischen Heliographie (Photogalvanographie) bestimmt ist, dient zur Herstellung von Pigmentbildern auf Kupferplatten; die Pigmentbilder sollen ein starkes Relief zeigen, damit das davon genommene Galvano eine entsprechende Tiefdruckplatte liefert. Im k. k. militär-geographischen Institut in Wien wird (nach O. Volkmer: „Technik der Reproductionen") zu diesem Zwecke die Pigmentmischung zum Aufguss auf den Papierbogen folgendermassen hergestellt: 1 Th. Gelatine, 15 Th.

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1894. S. 492.

Wasser, $^1/_{20}$ bis $^1/_{40}$ Th. feinster französischer Lampenruss, $^1/_2$ bis 1 Th. Rohrzucker, $^1/_4$ Th. Ammoniak, einige Tropfen Creosot. Ein Bogen Papier von circa 3000 qcm Fläche benöthigt 50 g Gelatine, womit leicht die Menge der Pigmentmischung bestimmt ist. — Die gequollene Gelatine wird mit Zucker versetzt, in der Wärme gelöst und durch Leinwand filtrirt. — Das Pigment wird in der Reibschale zunächst mit etwas Alkohol, dann mit etwas warmer Gelatinelösung gut abgerieben. Dieser Theil wird mit der übrigen Gelatinemasse gemischt, Creosot und Ammoniak zugesetzt und die Mischung durch Leinwand filtrirt; man giesst sie in die Mitte des horizontal gelegten Papierbogens (s. S. 363) und verbreitet sie mittels eines Glasstabes gleichmässig über den Bogen. Die Gelatineschicht erstarrt im Winter binnen acht bis zehn Minuten, im Sommer erst nach 30 bis 40 Minuten. Hierauf hängt man die Pigment-Gelatinebogen zum vollständigen Trocknen durch zwei bis vier Tage auf das Bindfadengitter eines hölzernen Rahmens (je weniger Pigment man nimmt, desto tiefer dringt die Lichtwirkung ein und um so höher wird das Relief).

Prof. Husnik empfiehlt[1]) für Pigmentpapier, welches zu Zwecken der Photogalvanographie dient, ein Gemisch von 1000 Th. Kölner Leim, 6000 Th. Wasser, 250 Th. Zucker, 100 Th. Glycerin, 15 Th. Lampenruss und ein Theil in Spiritus gelöstes Fuchsinroth; die Mischung wird 1 bis $1^1/_2$ mm hoch auf das angefeuchtete Papier aufgegossen; die Mischung wird für Strichmanier verwendet; für Halbtonbilder nimmt Husnik nur 4000 Th. Wasser und setzt 50 Th. Rebenschwarz zu.

Pigmentpapier für galvanoplastische Heliographie stellte Sawyer durch Einverleiben von mehr oder weniger feinem Graphitpulver in die Pigmentmasse her, wodurch er nicht nur eine Körnung der Schicht, sondern Herstellung einer leitenden Bildschicht erzielen wollte;[2]) das Papier hat sich in der Praxis nicht erhalten, sondern es wird das vorhin erwähnte verwendet (s. Seite 352).

C. Pigmentpapier mittels dunkler oder inactinischer Papierunterlage.

Walter White trägt die Pigmentschicht nicht auf weissem Papiere auf, sondern er benutzt eine Unterlage von undurchsichtigem, nicht actinischem Papier, welches kein chemisch wirkendes Licht durchdringen lässt. Quetscht man das nasse frisch chromirte Pigmentpapier (wie auf S. 373 beschrieben ist), auf gelbes Glas oder Ebonit, so ist die angepresste Schichtseite vor dem Einflusse des Tageslichtes geschützt; ist dann auch die rückwärtige Papierunterlage aus einem inactinischen Papiermateriale (gelb, roth oder schwarz gefärbt) gefertigt, so kann das Sensibilisiren und Trocknen des Pigmentpapieres am Tageslichte ausgeführt werden. Die Autotyp-Comp. erwarb White's diesbezügliches englisches Patent.[3])

D. Pigmentpapier mit doppelten Schichten.

Man hat auch versucht, das Pigmentpapier mit doppelten Farbschichten, z. B. zuerst Beinschwarz, dann Sepia zu überziehen, um Kohlebilder in zwei Tönen zu erzielen. J. R. Johnson stellte vor ungefähr 17 Jahren Pigmentpapier her, dessen oberer Theil ein feineres, der untere ein gröberes Pigment enthielt, wodurch die Kraft der Schwärzen vermehrt wurde. Sawyer empfahl damals schon für specielle Zwecke

---

1) Eder's Jahrbauch f. Photographie für 1889. S. 453. — Husnik, Die Heliographie. 1888.

2) Phot. Archiv. 1886. S. 33.

3) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1895. S. 193.

die Verwendung von Pigmentpapier mit zwei verschiedenfarbigen Schichten, ja sogar von noch mehreren Farbschichten.[1]) Später (1882) nahm Baumgartner in Bayern auf ein ganz ähnliches Verfahren ein deutsches Patent,[2]) ohne dass auf die genannten früheren Arbeiten von demselben hingewiesen worden wäre.

E. Verwendung ungefärbter Gelatineschichten nach Art des Pigmentdruckes.

Chardon erwähnt auch die Möglichkeit, mit ungefärbten Gelatineschichten (pigmentfreie Schichten) Bilder nach Art des Pigmentprocesses zu erhalten. Er entwickelt ein Chromgelatinebild auf Glas und färbt es mittels Kaliumhypermanganat (1 : 100) nachträglich.[3]) Gelatineschichten nehmen sehr leicht Anilinfarben auf und färben sich hierin substantiv.

Das Färben von gewöhnlichen Pigmentbildern (auf Glas, Spiegeln, Porcellan etc.) mittels Lösungen von Anilinroth, Anilinviolett etc. empfahl Dr. R. Jacobsen.[4])

Auch Einsle stellte in dieser Richtung Versuche an,[5]) ohne dass sich diese Methode bewährt hätte.

II. Präparation von Pigmentpapier mittels Maschinen.

Die Pigment-Gelatinemischung wird bei der Fabrikation von Pigmentpapier mittels Maschinen auf das Papier aufgetragen. Solcher Maschinen bedient man sich z. B. bei Hanfstaengl in München, bei der Autotype-Comp. in London, bei Braun in Dornach etc. Diese Anlagen sind ziemlich complicirt. Die Maschine zum Ueberziehen des Pigmentpapiers besteht im Wesentlichen aus einem Rollensystem, welches das Papierblatt (Papier ohne Ende) auf der Oberfläche der Pigmentmischung, die durch ein Wasserbad auf 35 Grad erhalten wird, hinzieht. Das Blatt geht von da (geführt von sich fortbewegenden Bändern) über eine hohle grosse Rolle,[6]) welche durch einen Strom frischen Wassers, der durch die Achse geht, sehr kalt erhalten wird; daselbst erstarrt die Gelatine. Von hier geht das Papier über einen langen horizontalen Tisch, wo man es in Blätter von bestimmter Länge schneidet. Diese werden in einem Trockenraume oder einem gut ventilirten Raume aufgehängt, in welchem trockene Luft reichlich zugeführt wird. Im Sommer wird, um zu vermeiden, dass die Gelatine schmilzt und von den Blättern abfliesst, die Luft aus einem unterirdischen Kanale entnommen und mit sehr grosser Schnelligkeit in den Trockenraum getrieben. Das schnelle Verdunsten des Wassers auf die Oberfläche der Blätter erniedrigt die Temperatur derselben und man vermeidet so das Abfliessen der Gelatine.

---

1) Liesegang, Phot. Archiv. 1878. S. 24. — Vergl. Husnik, Die Heliographie. 1878. S. 147.

2) Phot. Archiv. 1883. S. 65.

3) Bull. Soc. franç. Phot. 1875. S. 41.

4) Bull. Soc. franç. Phot. 1873. S. 51.

5) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1894. S. 441.

6) Durch raschere oder langsamere Bewegung der Rolle kann man die Dicke der Pigmentschicht variiren. Je schneller die Rotation des Cylinders, desto mehr Pigment-Gelatinemasse nimmt das Papier mit fort, und die Schicht wird dicker. Durchschnittlich wird eine Papierlänge von 3,60 m binnen 20 bis 25 Secunden über die Gelatinemasse gezogen.

III. Präparation von Pigmentpapier in kleinem Massstabe im Laboratorium.

Mitunter mag es erwünscht sein, für Versuchszwecke Pigmentpapier im Laboratorium selbst herzustellen, ohne dass irgend welche maschinelle Einrichtungen zur Verfügung ständen. Diese Methode wurden insbesondere von Dr. Szekely in Wien,[1]) Jeanrenaud,[2]) Liesegang („Der Kohledruck") u. A. beschrieben. Die zur Verwendung kommenden Farben werden, jede einzeln mit Wasser befeuchtet, auf einer Steinplatte mit dem Läufer nach Art des Verreibens der Malerfarben gerieben und dann alle zusammen in feuchtem Zustande durch Reiben innig gemischt.[3]) — Die Farbe wird in eine grosse Porcellanreibschale gegeben, die warme Gelatinelösung unter fortwährendem Umrühren mit dem Pistill allmählich zugesetzt, bis eine gleichmässige innige Mischung entstanden ist. Das Ganze wird durch befeuchteten Flanell geseiht und die Mischung ist dann zur Präparation des Papieres fertig. — Das zu präparirende Papier (Rives) wird in eine Tasse mit kaltem Wasser eingetaucht, sogleich herausgenommen und auf eine früher nivellirte Spiegelplatte mit dem Kautschukquetscher aufgequetscht, wodurch ein flaches Anliegen auf der Spiegelplatte bezweckt und das überschüssige Wasser entfernt wird. Die Ränder des Papieres werden 1 bis $1^1/_2$ cm umgebogen, an den Ecken durch Zurückschlagen des Randes zu einer Art Tasse verbunden[4]) und sogleich die in einem Becherglase abgemessene warme Gelatinemixtur[5]) hineingegossen, mit einem Stückchen Schreibpapier gleichmässig ausgebreitet und sofort mit bereit gehaltenen Streifen Seidenpapier die Oberfläche abgestreift. Hierdurch werden allfällig beim Giessen entstandene Luftblasen entweder entfernt oder an den Rand des Bogens gedrängt. Nachdem die Schicht erstarrt ist,[6]) kann man die Ränder des Papieres flach legen und den Bogen auf mit Organtine bespannte Rähmchen in der Grösse des Bogens legen, mit Heftnägeln an den Rändern befestigen und zum Trocknen in einem staubfreien, gut ventilirten, nicht zu heissen Raume aufhängen.[7]) Man thut gut, alle Bogen rasch nacheinander fertig zu machen, da die Gelatine sonst Veränderungen unterliegen würde. Nach dem Trocknen werden

---

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1889. S. 311.

2) Davanne's Annuaire photographique. 1868. S. 157.

3) Verwendet man Gas- oder Lampenruss, so ist es empfehlenswerth, denselben zuerst mit Alkohol zu befeuchten und zu verreiben, dann Glycerin, Zucker oder Seife zuzusetzen und unter fortgesetzten Reiben schliesslich etwas Wasser beizumischen. Andererseits werden die rothen Pigmente etc., welche man den schwarzen einzuverleiben pflegt, nur mit Wasser verrieben und schliesslich die ganze Mischung sämmtlicher zur Verwendung kommenden Pigmente am Steine innig vermengt. — Gepulverte Pigmente kann man auch dadurch in fein zertheiltem Zustande erhalten, wenn man sie mit etwas Wasser und mittelgrobem Porcellanschrot (wie man sie zum Reinigen von Flaschen benutzt) in Glasflaschen heftig und andauernd schüttelt.

4) Durch angelegte Eisenstäbe kann man die aufgebogenen Papierränder besser in dieser Lage erhalten.

5) Die Temperatur soll 35 bis 40 Grad C. sein; zu kalte Gelatinelösung fliesst schlecht, zu heisse gibt unregelmässige Zonen.

6) Die Temperatur von 12 bis 15 Grad C. ist die günstigste zum Erstarren der Gallerte; bei 20 Grad C. erstarrt die Gelatine langsam.

7) Das Trocknen soll binnen beiläufig 24 Stunden erfolgen.

die unsauberen Ränder des Papieres abgeschnitten und zusammengerollt aufbewahrt (Dr. Szekely). — In ähnlicher Weise geht Sommer vor (s. S. 358).

Eine andere Methode der Präparation von Pigmentpapier empfiehlt Liesegang („Der Kohledruck"). Man reibt eine gereinigte Spiegelplatte mit Ochsengalle ein, legt sie wagrecht, giesst Gelatine-Pigmentmixtur auf (beiläufig 300 ccm auf einen Bogen: 60 × 45 cm), vertheilt sie und lässt erstarren. Bevor sie trocken geworden, legt man ein in Wasser gefeuchtetes Papierblatt blasenfrei auf; nach einiger Zeit zieht man mit einem Messer gleichmässig um die Ränder der Platte und hebt das Papier sammt der anhängenden Pigmentschicht ab.

IV. Aufbewahrung des nicht chromirten Pigmentpapieres.

Das Pigmentpapier muss an einem trockenen Orte aufbewahrt werden, denn an stark feuchter Luft weicht es auf und klebt. Auch kann man es nur mit Schwierigkeit entrollen und es ist von einem Flaum von Papierfasern bedeckt, welcher von der Rückseite des Papieres kommt, mit welcher die Gelatineschicht in Berührung war. An feuchten Orten kann die Gelatine sogar faulen und derartiges Pigmentpapier liefert kraftlose Copien und verliert für den späteren Copirprocess an Lichtempfindlichkeit.

Nach längerem Liegen an einem sehr heissen und trockenen Orte wird das Pigmentpapier spröde und die Bogen brechen beim Aufrollen; diesem Fehler sucht der Fabrikant durch Zusatz von Glycerin oder Zucker, Seife etc. zur Gelatinemasse entgegenzuwirken, und man wird diesen Fehler wenig bemerken, falls man das Pigmentpapier in gewöhnlichen Wohn- oder Arbeitsräumen aufbewahrt. Sollte aber dennoch das Pigmentpapier hornartig und brüchig geworden sein, so lässt es sich verbessern, wenn man es durch einen halben Tag in einen feuchten Keller legt; ist es aber zu alt, so wird die Masse schwer löslich oder verliert die Löslichkeit in so hohem Grade, dass man keine schleierlosen Pigmentbilder damit erzielen kann.

SIEBENUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

SENSIBILISIREN ODER CHROMIREN DES PIGMENT-PAPIERES.

I. Ueber die Chromate, welche zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres dienen.

Das Pigmentpapier, wie es im Handel vorkommt, ist unempfindlich gegen Licht und wird erst durch Baden in einer Lösung von Kaliumbichromat, Ammonium- oder Natriumbichromat empfindlich gemacht („sensibilisirt"); man nennt diese Operation auch das „Chromiren" des Pigmentpapieres.

Für gewöhnlich bedient man sich des Kaliumbichromates (doppeltchromsaures Kali oder rothes chromsaures Kali $K_2 Cr_2 O_7$), welches das am leichtesten und billigsten zu beschaffende doppeltchromsaure Salz ist. Das gewöhnlich in den Handel kommende doppeltchromsaure Kali ist hinlänglich rein, um zu photographischen Zwecken anstandslos verwendet werden zu können[1]). Es ist deshalb überflüssig, sich des sogen. chemisch reinen doppeltchromsauren Kalis zu bedienen, welches sich übrigens ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes aus heissem Wasser herstellen lässt.

Das käufliche doppeltchromsaure Kali ist in der Regel gross krystallisirt; da es in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so ist es gut, dasselbe in einer geräumigen Reibschale mit einem Theile des zur Auflösung dienenden Wassers zu zerreiben, wodurch die Lösung beschleunigt wird.

Das doppeltchromsaure Ammoniak $[(NH_4)_2 Cr_2 O_7]$ ist, ebenso wie das Kalisalz, seit den ersten Jahren der Erfindung des Pigmentverfahrens in Verwendung gewesen; es verhält sich ähnlich wie das Kalisalz, ist in Mischung mit Gelatine etwas empfindlicher und diese wird im Lichte mit dem Ammoniaksalz energischer unlöslich, als mit dem Kalisalz (s. S. 339).

---

1) Eder, die Reactionen der Chromsäure und die Chromatphotographie 1878. S. 52. — Der geringe Gehalt des käuflichen doppeltchromsaurem Kalis an Kaliumsulfat ist für Pigmentdruck vollkommen unschädlich.

Pigmentbilder werden mittels Ammoniumbichromat etwas contrastreicher als mit dem entsprechenden Kalisalz, ohne dass der Unterschied zwischen beiden besonders auffallend wäre. Da das Ammoniumbichromat theurer als das Kaliumbichromat ist, ohne im Pigmentdruck wesentliche Vortheile zu bieten, so wird das Kalisalz gegenwärtig für diesen Zweck fast ausschliesslich verwendet.

Zusatz von Säuren zum Chromatbade für Pigmentpapier ist nachtheilig, weil sich dann Trichromate bilden, welche sich fast wie freie Chromsäure verhalten, d. h. die mit solchem Salze sensibilisirten Pigment-Gelatineschichten werden freiwillig im Dunklen nach kurzer Zeit unlöslich [1]). Deshalb soll das zur Pigmentphotographie verwendete Kaliumbichromat keine freie Chromsäure, resp. kein Kaliumtrichromat enthalten; diesen Anforderungen entspricht fast ausnahmslos das käufliche doppeltchromsaure Kali. Trotzdem ist es empfehlenswerth, das Chrombad mit etwas Ammoniak zu versetzen, um die etwa vorhandenen Spuren von überschüssiger Chromsäure zu neutralisiren (vergl. S. 334).

Versetzt man Kaliumbichromat-Lösung mit Ammoniak, so wird die Hälfte der Chromsäure des Bichromats an Ammoniak gebunden und die Farbe wird hellgelb, indem ein gelbes Doppelsalz: Kaliumammoniumchromat [$K(NH_4)\,Cr_2\,O_7$] entsteht, welches haltbarere Chromat-Gelatineschichten gibt als Kaliumbichromat; die Lichtempfindlichkeit ist aber annähernd dieselbe, wie die des Bichromates. Dieses Salz wurde für Zwecke der Photographie mittels Chromsalzen zuerst von Kopp [2]) und anderen [3]) empfohlen. Speciell für das Pigmentverfahren ist das genannte stark alkalisch reagirende Doppelsalz nicht gut geeignet, weil das lose gebundene Ammoniak die Pigmentschicht häufig körnig und netzartig macht. Aus diesem Grunde pflegt man [4]) die im Pigmentverfahren angewendeten Kaliumbichromat-Bäder mit einer zur völligen Neutralisation bei Weitem nicht hinreichenden Menge Ammoniak zu versetzen, wodurch die Haltbarkeit des Pigmentpapieres gesteigert wird, ohne die Leimschicht zu runzeln. Denselben Zweck erreicht man durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak [5]). Das mittels Ammoniak neutralisirte Ammoniumbichromat gibt hellgelbes einfach chromsaures Ammoniak, das sich analog dem Kaliumammoniumchromat verhält.

---

1) Eder, Reaction der Chromate auf Gelatine in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie. 1878. S. 49 und 50.

2) Polytechn. Centralbl. 1865. S. 187.

3) Vergl. Eder, die Reaction der Chromate auf Gelatine etc. in ihrer Beziehungen zur Chromatphotographie. 1878, S. 47.

4) Vergl. Eder, die Reaction der Chromate etc. 1878, S. 48.

5) Monckhoven, Traitè de Photogr. Ferrier, Phot. Archiv. Bd. 11, S. 171 u. A.

Abstumpfen des Kaliumbichromates mit Soda (kohlensaurem Natron) erzeugt Kaliummonochromat nebst Natriummonochromat; solche Bäder geben sehr haltbare, aber ziemlich wenig empfindliche Pigmentpapiere, welche sich analog den mit einfach chromsaurem Kali sensibilisirten Pigmentschichten verhalten; die Entwickelung derartiger Pigmentbilder in warmem Wasser erfolgt viel leichter, als bei Anwendung von Bichromat. Aus diesem Grunde empfahlen manche Photographen den Zusatz von etwas Soda zum Kaliumbichromat[1]); man verwendet in der Regel nur eine mässige Quantität von Soda, damit ein Theil des Bichromates im Ueberschuss bleibt. In einzelnen Fällen (bei Arbeiten im Hochsommer, Anwendung von dünnen Negativen) bringt dieser Zusatz einigen Nutzen. In der Regel wird der Ammoniakzusatz bevorzugt.

Das doppeltchromsaure Natron (Natriumbichromat) ist ein zerfliessliches rothgelbes Salz, welches wegen dieser Eigenschaft und ferner, weil es schwieriger rein herzustellen ist, zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres keine Verwendung findet, obschon es zu diesem Zwecke bereits von Towler[2]) vor langer Zeit vorgeschlagen worden war; gegenwärtig kommt das doppeltchromsaure Natron jedoch in verlässlich reinem Zustande in den Handel. Es wirkt ähnlich dem Kalisalz,[3]) löst sich aber viel leichter in kaltem Wasser auf und ist deshalb zu benutzen, sobald es sich um die Herstellung starker Bichromatlösungen handelt. Weil aber im Pigmentverfahren höchstens 5—6 proc. Bichromatlösungen Anwendung finden, welche auch mit doppeltchromsaurem Kali gut erzielbar sind, so behauptete dieses billigste und am leichtesten rein zu beschaffende Bichromat seinen ausschliesslichen Rang im Pigmentverfahren.

Einfach chromsaures Kali, Kaliummonochromat oder gelbes chromsaures Kali ($K_2 Cr O_4$) ist in Gemischen mit Gelatine weniger empfindlich als die Bichromate (s. S. 339). Chromirt man Pigmentpapier in einer 5proc. Lösung von Kaliummonochromat, so muss man es 4 bis 10mal länger belichten, als wenn man Bichromatbäder benutzt hätte; 3 proc.

---

1) Man fügt z. B. auf 1 Liter des Kaliumbichromatbades, worin das Papier sensibilisirt wird, 5 ccm einer gesättigten Sodalösung, wodurch nur ein Theil des Bichromates abgestumpft wird, oder sensibilisirt Pigment-Gelatinemischung direct in der Masse pro $^3/_4$ bis 1 Liter mit einem Gemische von 20 g Kaliumbichromat und 5 bis 10 g krystallisirte Soda (Liebert, Phogr. en Amerique. 1878. S. 501 und 507). Vergl. ferner: Eder, Reaction der Chromsäure und Chromate auf Gelatine in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie. 1878. S. 43.

2) Phot. Mitth. Bd. 3, S. 223.

3) Es hält mehr hygroskopische Feuchtigkeit zurück und vielleicht kann dies von Vortheil sein, wenn die im Chrombade sensibilisirten Pigmentpapiere an sehr trockener Luft allzusehr austrocknen.

Kaliummonochromat-Bäder geben noch unempfindlichere Schichten.[1]) Jedoch lassen sich diese Pigmentschichten sehr leicht mit warmem Wasser entwickeln; die Löslichkeit ist grösser als nach Anwendung von Bichromatbädern; auch sind die Schichten haltbarer. Deshalb verwendete ich mitunter im Hochsommer bei hellem Lichte und bei Anwendung dünner Matrizen (wo die Copirzeit schwer zu controlliren ist) das einfach chromsaure Kali in fünfprocentiger Lösung im Pigmentdrucke;[2]) dagegen ist bei schlechtem Lichte, namentlich im Winter, oder falls dichte Matrizen vorliegen, das Monochromat zu unempfindlich.

Das Ammoniummonochromat, welches man durch Neutralisiren von Ammoniumbichromat mit Ammoniak (bis zur hellgelben Farbe) darstellt, enthält das Ammoniak so lose gebunden, dass es schon an der freien Luft theilweise verdunstet. Das stark alkalisch reagirende Ammoniak runzelt häufig die Schicht.

II. Das Chrombad zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres.

Das Chrombad zum Sensibilisiren des Pigmentpapieres soll in der Regel drei bis vier Procent an Kaliumbichromat enthalten. Im Winter macht man es etwas concentrirter als im Sommer.

Chrombad	im Sommer	im Winter
Wasser[3])	1 Liter	1 Liter,
Kaliumbichromat	30 g	40 g.

Diesem Bade kann man einige Tropfen Ammoniak (höchstens 2 ccm Ammoniak pro Liter) oder 1 g kohlensaures Ammoniak (pro Liter) zusetzen, wodurch etwa vorhandene freie Säure abgestumpft, und das mit solchen Bädern chromirte Pigmentpapier etwas haltbarer wird, beziehungsweise sich leichter in warmem Wasser entwickeln lässt.

---

1) Bei schwachem Lichte erscheint das Pigmentpapier, welches mit Monochromat sensibilisirt ist, mitunter 20 mal und noch stärker unempfindlich, als das Bichromat sensibilisirte (s. S. 344).

2) Wird Pigmentpapier in fünfprocentiger Lösung von Kaliummonochromat sensibilisirt und mit Pigmentpapier verglichen, welches in dreiprocentiger Kaliumbichromat-Lösung sensibilisirt war, so muss man in ersterem Falle drei- bis fünfmal länger copiren; ersteres löst sich leichter in lauwarmem Wasser. — Das Bräunen von Photometerpapier, welches mit fünfprocentigem Monochromat und andererseits mit fünfprocentigem Bichromat sensibilisirt wurde, erfolgt in letzterem Falle drei- bis viermal rascher (s. S. 344).

3) Hierzu kann gewöhnliches Brunnenwasser dienen, welches vollkommen zweckdienlich ist; die darin enthaltenen kleinen Mengen von Calciumcarbonat neutralisiren einen verschwindend kleinen Theil der Chromsäure des Bichromates, sobald man nicht Wasser von anormaler Härte verwendet.

Namentlich zur heissen Jahreszeit erweist sich der Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak nützlich.

Man wird gut thun, das Studium des Pigmentdruckes mit Chrombädern von drei Procent zu beginnen. Sehr dünne Negative verlangen ein Bad von 2 Procent, ja sogar von 1 Procent. Bei sehr schwachem Lichte, im Winter, und bei Anwendung von dichten, sehr contrastreichen Matrizen ist das Chrombad concentrirter, 4 oder 5 procentig zu nehmen.

Je schwächer die Negative sind, um so schwächer muss der Gehalt des Chrombades an Kaliumbichromat sein; um so langsamer wird die Wirkung des Lichtes sein und um so kräftiger werden die Copien.

Im Sommer und besonders in den heissen Tagen, muss man den Gehalt des Bades an Chromsalz herabsetzen, wenn man nicht Misserfolge haben will. Denn je wärmer es ist, desto leicht wird das chromirte Pigmentpapier von selbst unlöslich, so dass sich die Bilder nicht mehr gut entwickeln lassen (die Weissen werden tonig).

Zusatz von Alkohol zum Chrombade ist mitunter nützlich, nämlich wenn bei heisser Witterung sich die Pigment-Gelatineschicht im Chrombade auflöst (s. S. 370) und man kein Eis zur Abkühlung der Bäder zur Hand hat. Man setzt in diesem Falle das Chrombad an mittels:

Wasser . . . . . 1000 ccm,
Kaliumbichromat . . . . . 3 bis 4 g
und (nach erfolgter Auflösung)
Alkohol . . . . . 300 ccm.

In den alkoholhaltigen Chrombädern schwillt die Gelatine nicht so stark an, wie in wässerigen Lösungen, das Pigmentpapier trocknet rascher. Jedoch werden alkoholische Bichromatlösungen im Lichte bald zersetzt (sie bräunen sich unter Reduction des chromsauren Salzes zu braunem Chromsuperoxyd); sie müssen deshalb im Dunklen aufbewahrt und öfters erneuert werden.

In Alkohol quillt die Gelatine überhaupt nicht auf; in alkoholhaltigem Wasser viel weniger als in reinem Wasser. Ein mit alkoholhaltigem Chrombade sensibilisirtes Pigmentpapier quillt wenig an, und trocknet rascher; dabei löst sich die Gelatine viel schwieriger in solchen Bädern, selbst bei grosser Wärme, auf, als in reinem Wasser. Wild empfahl schon im Jahre 1864 den Zusatz von 10 Proc. Alkohol zum Chrombade (Photogr. Archiv. Bd. 5, S. 364), ebenso Land (Photogr. Archiv. Bd. 9, S. 308) u. A. (vergl. Eder, Reactionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine. 1878. S. 35). Bei heissem Wetter empfahl das „Brit. Journal of Photogr." (1880. S. 338) ein Chrombad von 1 Th. Kaliumbichromat, 25 Th. Wasser, 5 Th. Alkohol und $^1/_{32}$ Th. Ammoniak.

III. Einfluss der Concentration des Chrombades auf die Empfindlichkeit des Pigmentpapieres und der Charakter der Bilder.

Vermehrung des Bichromates in der Chromatgelatine steigert die Lichtempfindlichkeit derselben und es genügt schon eine schwache Lichtwirkung, um die Gelatine-Pigmentschicht unlöslich zu machen; starke Chrombäder geben weiche, ja flaue Copien; schwache Bäder steigern die Contraste und Brillanz im Pigmentbilde.

Ein mit einer ein- bis zweiprocentigen Kaliumbichromat-Lösung sensibilisirtes Pigmentpapier ist ungefähr halb so empfindlich als ein mit vier- bis fünfprocentigen Lösungen chromirtes Papier.[1])

Beim Copiren von dünnen Matrizen, sowie bei grellem Lichte im Sommer bevorzugt man schwache Bäder (s. S. 368; über die bessere Haltbarkeit der mit schwachen Bädern chromirten Pigmentpapiere, s. S. 369).

IV. Die richtige Temperatur des Chrombades

ist 10 bis 15 Grad C.; — es soll nie wärmer als höchstens 18 Grad C. werden. Im Sommer, während der starken Hitze, wenn das Chrombad z. B. eine Temperatur von 25 Grad C. erreicht, kommt es vor, dass sich die Schicht gänzlich im Bade auflöst oder dass, wenn der Bogen auf das Glas gelegt wird, alle Gelatine sich losschält. In diesem Falle muss man das Bad mittels Eis auf circa 10 Grad C. abkühlen. [Häufig genügt es, im Sommer die Flasche, in welcher sich das Chrombad befindet, unter einen Wasserleitungshahn zu stellen und mit fliessendem kalten Wasser abzukühlen.] — Ueber Zusatz von Alkohol zum Chrombade s. S. 369.

V. Allmähliches Verderben der Chrombäder.

Das Kaliumbichromat ist in wässeriger Lösung, auch bei Lichtzutritt, unbegrenzt lange haltbar. Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Leim, Zucker, Glycerin, Alkohol etc.) aber wird es im Lichte rasch, im Finstern allmählich bräunlich (Bildung von chromsaurem Chromoxyd, Chromsuperoxyd), später grünlich, indem die Reduction des Chromates zu grünem Chromoxyd vorschreitet.

Das gebräunte Chrombad wirkt aber, vermöge seines Gehaltes an chromsaurem Chromoxyd gerbend auf die Gelatine, macht sie schwer

---

1) Eder, Reaction der Chromate auf Gelatine in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie. 1878. S. 17 u. 18. — Vergl. auch dieses Heft S. 328.

löslich in Wasser[1]) (ähnlich wie Chromalaun). Deshalb entwickeln sich die Pigmentbilder schwer und unvollkommen, geben graue und kraftlose Bilder, wenn man alte, bereits gebräunte Chrombäder benutzt hat.

Man soll deshalb das Chrombad, namentlich im Sommer, öfters erneuern, z. B. alle zwei bis sechs Tage. Ein Chrombad von 10 Litern soll durchschnittlich nur zum Sensibilisiren von einer Rolle Pigmentpapier dienen.

Enthält das Chrombad Glycerin oder Alkohol, so soll es im Dunkeln aufbewahrt werden, damit es sich länger unzersetzt erhält.

VI. Verschiedene Zusätze zum Chrombade.

Ein Gehalt des Chrombades an Glycerin bewirkt, dass die Schicht beim nachfolgenden Entwickeln der Copien leichter löslich wird; sie gibt härtere, contrastreichere Copien, aber auch geringere Empfindlichkeit der Papiere; zu grosser Glyceringehalt bewirkt Mangel der Halbtöne in den Lichtern.[2]) Glycerin bewirkt auch festeres Anhaften der Pigmentschicht beim Uebertragungsprocess, sowie grössere Geschmeidigkeit der Schicht. Aehnlich wirkt Zucker.[3])

Ueber Alkoholzusatz s. S. 369.

Ueber Zusatz von Alkalien s. S. 366 und 367.

VII. Wirkung des Chrombades auf den menschlichen Körper.

Der Operateur, welcher das Pigmentpapier zu chromiren hat, muss vermeiden, die Hände allzulange und zu häufig in das Chrombad zu tauchen, da es bei fortgesetzter Einwirkung Pusteln auf der Haut und unter den Fingernägeln erzeugen kann; namentlich, wenn man frische Wunden an den Händen hat, muss man vorsichtig sein, da die Chromsäure giftig ist und in Folge dessen die Wunden nur schwer heilen. Personen, welche eine empfindliche Haut haben, sollen sich der Kautschukhandschuhe bedienen, sobald sie andauernd mit Chrombädern arbeiten und die Hände in dieselben tauchen.

---

1) Eine schwach bräunliche Färbung beeinflusst die Löslichkeit nicht merklich, während eine starke Bräunung üble Folgen hat; da die Grenze des allmählichen Verderbens der Chrombäder nicht scharf erkennbar ist, so erneuere man dieselben vorsichtshalber lieber zu oft, als zu selten.

2) Man kann für dünne Negative, welche flaue Copien geben, ein Chrombad von: 100 Th. Wasser, 1 Th. Ammoniumbichromat, einige Tropfen Ammoniak, 5 bis 10 ccm Glycerin (im Sommer noch 30 ccm Alkohol) versuchen.

3) Ducos du Hauron mischte dem Chrombade Alkohol und 4 bis 6 Proc. Zucker zu, damit sich die Schicht besser an das Negativ anlegt (Phot. Archiv. 1878. S. 145).

VIII. Manipulationen beim Chromiren des Pigmentpapieres.

Das Sensibilisiren (Baden in der Chromatlösung) des Pigmentpapieres muss in einem, durch gelbe oder schwarze Vorhänge verdunkelten Raume vor sich gehen. Die Dunkelheit braucht jedoch nicht so vollkommen zu sein, wie beim Silbern von Albuminpapier, denn chromirtes Pigmentpapier ist in nassem Zustande sehr wenig lichtempfindlich und selbst zerstreutes weisses Tageslicht schadet nicht, wenn es kurze Zeit einwirkt. In trockenem Zustande ist es aber ungefähr so empfindlich wie Chlorsilbercollodion (Celloïdinpapier). Alle Operationen können demzufolge bei hellgelbem Lichte oder bei Gas- oder Lampenlichte vorgenommen werden.

Die Schalen (Tassen), in welchen man das Pigmentpapier chromirt, können aus Zinkblech oder verzinntem Kupferblech angefertigt sein, oder aus Glas oder Porcellan bestehen. Tassen aus Holz oder Guttapercha sind weniger empfehlenswerth, weil sie vom Chrombade angegriffen werden, wobei das Bichromat allmählich reducirt und bräunlich (schliesslich grün) wird; solche Bäder verderben die Pigmentpapiere.

Das Sensibilisiren des Pigmentpapieres im Chrombade geschieht in folgender Weise:

Man nimmt den Bogen, von welchem man vorher den Staub mit einem reinlichen Tuche entfernt hat, und wickelt ihn auf, so dass die farbige Seite nach aussen liegt (Achtung vor fetten oder schweissigen Fingern, deren Griffe sich in der Bildschicht markiren!). — Man hält die Rolle in der rechten Hand, schiebt das eine aufgewickelte Ende unter die Flüssigkeit und lässt das Ganze langsam sich entrollen und unter das Chrombad tauchen, indem man mit einem Kameelhaarpinsel oder zartem Schwamm die Luftblasen wegstreicht.[1]) Es ist gut, das Bad dabei zu bewegen. Der gekrümmte Bogen wird bald flach. Wenn dies sich zeigt, dreht man den Bogen um (Schicht nach abwärts) und lässt ihn im Chrombade untergetaucht, bis er sich zwischen den Fingern glitschig anfühlt. Man achte sorgsam darauf, dass während dieser Operation alle sich bildenden Luftblasen, sowohl von der Vorder- als auch von der Rückseite sorgfältig entfernt werden (Zuhilfenahme eines weichen Schwammes).

Das Chromiren ist gewöhnlich in drei Minuten beendigt.

Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wird das Pigmentpapier, die schwarze Seite nach unten, auf ein horizontales Spiegelglas gelegt,

1) Luftblasen auf der Schicht geben ebenso grosse Flecken im Pigmentbilde, weil sie die Chromirung der Gelatine an dieser Stelle hindern. Auch die an der Rückseite des Papieres haftenden Blasen sind nachtheilig, weil sie gleichfalls Flecken geben.

auf welches man vorher einige Tropfen der Chromlösung gegossen hat, ein Kautschuk- oder Wachsleinwandtuch darüber gelegt, mit der linken Hand gefasst und festgehalten und mit der rechten der Kautschukquetscher mit mässigem Drucke darüber hinweggeführt, so dass die überflüssige Lösung nach allen Seiten hin herausgedrückt wird. Nun bringt man den Bogen, die schwarze Seite nach oben, auf einen Carton, auf den man ein Stück Fliesspapier gelegt hat. Dann hängt man den Carton über einen Stock so auf, dass das Papier convex liegt, wie Fig. 116 oder Fig. 117 anzeigt. Der Trockenraum muss staubfrei, dunkel und im Sommer kühl und luftig sein; Tageslicht muss vollkommen ausgeschlossen sein. Das Papier soll binnen einigen Stunden trocknen; am besten präparirt man es Abends und nimmt es am anderen Morgen herab. Papier, welches länger als zwölf Stunden trocknet, löst sich schwer in Wasser und ist theilweise zersetzt (s. Seite 380).

Die feinsten Pigmentdrucke erhält man jedoch, wenn man das chromirte Pigmentpapier, an Spiegelscheiben angequetscht, trocknet; hierbei gibt es vollkommen plane, hochglänzende

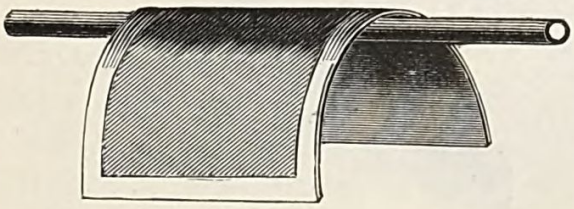


Fig. 116.

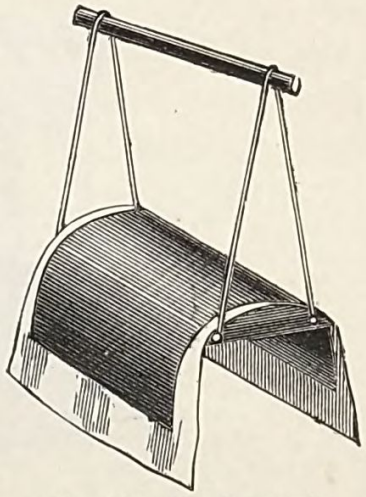


Fig. 117. Trockenständer.

Schichten, welche sich vollkommen an ebene Flächen anlegen und namentlich bei Diapositiven oder zur Negativreproduction die reinsten und zartesten Pigmentcopien geben. An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Wien wird diese Methode regelmässig benutzt. Man polirt zunächst eine Spiegelscheibe mit Ammoniak, Weingeist und Tripel, und reibt die völlig gereinigte Glasfläche mittels eines Lappens oder weichen Schwammes mit Ochsengalle ein, um das Ankleben des Pigmentpapieres zu verhindern. Man kann gereinigte Ochsengalle aus Apotheken beziehen, löst sie in der fünf- bis zehnfachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und Alkohol auf und reibt damit die Glasplatte ein, ohne alle Ochsengalle wegzuwischen; oder man giesst auf die Spiegelplatte die alkoholische Lösung von Ochsengalle auf, wischt sie gleichmässig auseinander und legt auf die noch feuchte Platte das aus dem Chrombade gehobene Pigmentpapier. Das chromirte Pigmentpapier wird mit der Schichtseite auf das Glas

gelegt, dann ein Wachstaffetstück oder Kautschukleinwand darüber gebreitet und das Papier mit dem Kautschukquetscher am Glase festgepresst, wobei das überflüssige Chrombad herausgedrückt wird und alle Luftblasen entweichen müssen. Man nimmt den Wachstaffet weg und stellt die Spiegelplatte sammt dem blasenfrei aufgequetschten Pigmentpapiere aufrecht zum Trocknen; über Nacht ist es trocken und kann am anderen Tage mit Leichtigkeit abgehoben werden oder es springt freiwillig vom Glase ab, falls die Vorpräparation des Glases mit Ochsengalle sorgfältig erfolgte.

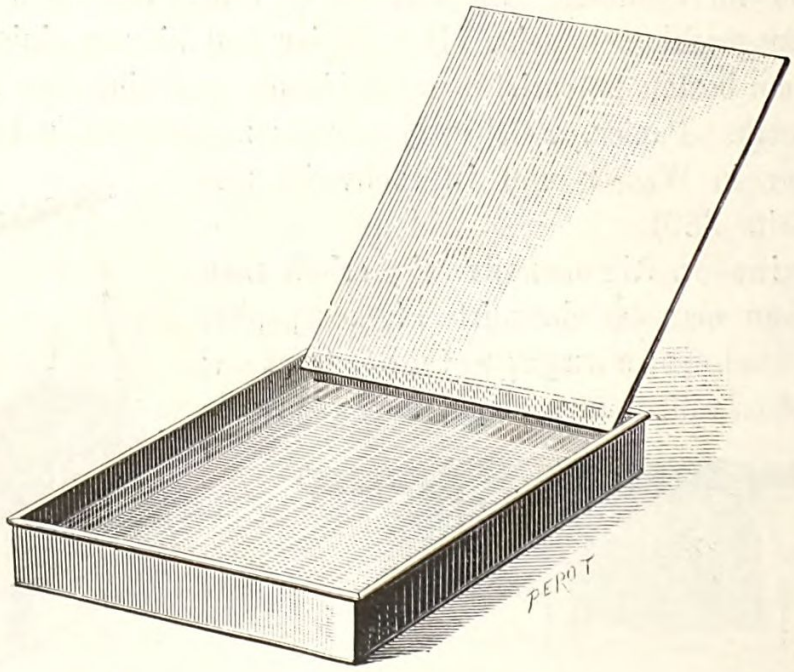


Fig. 118.

Monckhoven benutzte folgende Methode, um den Bogen Pigmentpapier aus dem Chrombade zu heben und zu trocknen.

Auf einer Seite der Schale (Fig. 118) hat man vorläufig ein Spiegelglas unter einem Winkel von 45 Grad aufgestellt; auf das Spiegelglas zieht man das Papier, die präparirte Seite nach unten, dann fährt man zwei oder drei Mal mit dem Gummistreicher über die Rückseite des Blattes, indem man Anfangs von der Mitte des Bogens gegen den Rand fährt, dann vom obern gegen den untern Rand, um jedes Uebermass von Flüssigkeit zu vertreiben.

Das Blatt haftet nun leicht am Glase an. Man befestigt dann auf dem obern Rande des Bogens ein Holzlineal mit drei amerikanischen Klammern, die mit Häkchen versehen sind, löst es so vom Glase ab, und hängt es zum trocknen auf. Wenn das Blatt eine grosse Ausdehnung hat, kann man an seinem untern Theile ein Lineal befestigen, um zu vermeiden, dass es beim Trocknen sich einrollt.

Die Dauer des Eintauchens des Pigmentpapier-Bogens im Bade hat einen entschiedenen Einfluss auf das Bild. Je weniger der Bogen im Bade liegen bleibt, um so weniger Chromsalz nimmt er auf und um so weniger ist er füs das Licht empfindlich. Das kommt daher, dass die Dicke der Schicht eine ziemlich beträchtliche ist,

und dass es eine gewisse Zeit braucht, bis sie vollständig von der Flüssigkeit durchdrungen wird. Es verursacht übrigens keine Unannehmlichkeit, wenn man ihn zu lange darin liegen lässt, als dass er dann schwieriger trocknet.

Das Abstreichen des Bogens kann nicht die mindeste Schwierigkeit bieten, wenn man einmal daran gewöhnt ist.

Monckhoven benutzte zum Chromiren einer grösseren Anzahl von Pigmentpapieren eine Schale von Holz und Spiegelglas, von 80 × 120 cm, die sich um einen Zapfen dreht. In diese Schale wird das Bad gegossen und der Bogen, welcher 25 bis 30 cm kürzer ist, darin eingetaucht. — Nach Verfluss der rechten Zeit beugt man die Schale sehr stark im Sinne, den Fig. 119 angibt, indem man das Pigmentpapier (die Schicht nach unten) mit der Hand an den Boden der Schale andrückt. Der untere Rand des Pigmentpapieres erreicht die Flüssigkeit nicht und auf dem Boden streicht man es alsdann ab. — Dann wird das Blatt weggenommen, und die Schale wieder aufgerichtet.

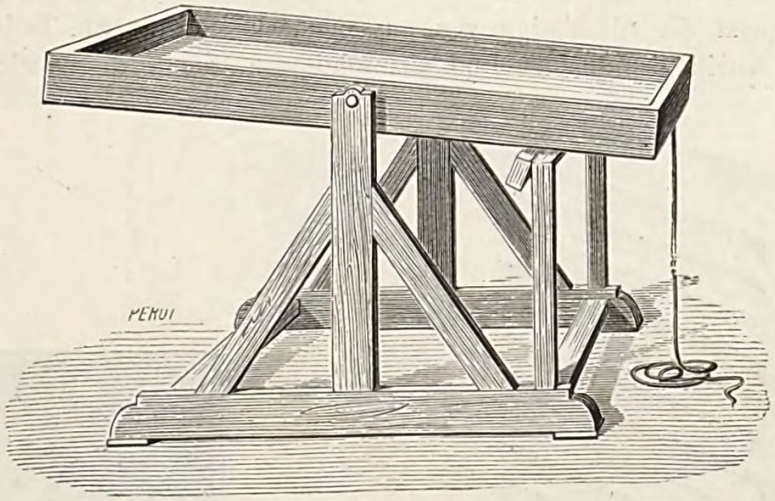


Fig. 119.

IX. Trocknen des empfindlich gemachten Papieres.

Dieser Theil des Kohleverfahrens ist von grosser Wichtigkeit. In der That sind die Lichtempfindlichkeit, die Adhäsion der Schicht beim Uebertragen auf Glas, die Kraft der Bilder von der Zeit beeinflusst, welche das empfindlich gemachte Papier zum Trocknen gebraucht hat.

Ein schnelles Trocknen gibt dem Papier folgende drei ganz wesentliche Eigenschaften, wie bereits Monckhoven hervorhob:

1. Diejenige, sehr kräftige Bilder, reine Weissen und tiefe Schwärzen zu liefern. Dagegen gibt ein Papier, welches langsam trocknet, matte und kraftlose Bilder.
2. Diejenige, leicht und doch kräftig, beim Uebertragen auf Glas oder Papier, an der Oberfläche zu haften. — Dagegen haftet ein Papier, welches langsam trocknet, schlecht, und löst sich bei der Entwicklung theilweise ab.

3. Diejenige, sich leicht und in kurzer Zeit in warmem Wasser zu entwickeln; dagegen entwickelt sich ein Papier, welches langsam trocknet, langsam und schwer.

Wenn das Papier langsam trocknet, ist es freilich etwas lichtempfindlicher als wenn es schnell trocknet. — Aber dieser geringe Vortheil wird von so vielen Nachtheilen aufgewogen, dass ein schnelles Trocknen angestrebt werden muss.

Es ist klar, dass das Papier in der Dunkelkammer trocknen muss, oder wenigstens in einem mit gelben Scheiben verdunkelten Zimmer. Monckhoven benutzt einen trockenen Raum, in welchem sich ein Kamin und ein Fenster oder irgend eine Oeffnung auf den Hof oder die Strasse gehend befindet. Das Fenster wird ausgehängt und durch einen doppelten Stor aus Holz, ähnlich der Fig. 120 ersetzt. Der äussere Stor allein würde nicht hinreichen, das Licht abzuhalten; der zweite jedoch hält nicht nur alles Licht von aussen ab (Fig. 121), sondern gestattet auch der Luft, bequem die Circulation von aussen nach innen. Ein Laden im Innern erlaubt jeden Zutritt der äussern Luft abzuschliessen, wenn es zu windig oder das

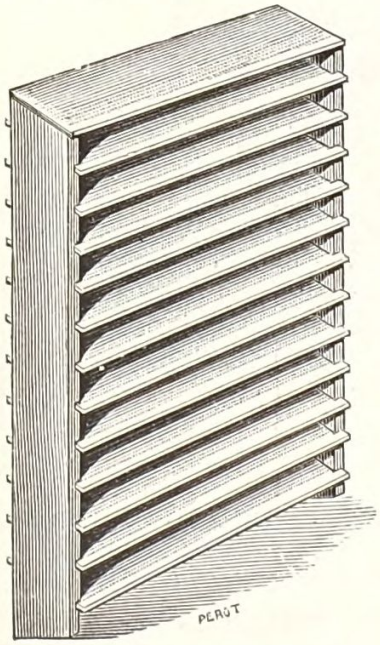


Fig. 120.

Fig. 121.

Wetter sehr feucht ist. — Der doppelte Stor muss innen und aussen gelb angestrichen sein. So erhellt es hinreichend das Trockenzimmer.

In das Kamin stellt man einen offenen Herd und nicht einen geschlossenen Ofen. Der offene Herd hat den Vorzug, wenig zu erhitzen und einen energischen Luftzug hervorzubrigen. (Wir ziehen Gasöfen mit gutem Abzugsschornsteinen vor. Eder.)

Es ist von Wichtigkeit, das Vorhandensein von brennenden Gas- oder Petroleumlampen während der Trocknungsdauer im Trockenzimmer zu vermeiden. Denn besonders die Verbrennungsstoffe des Leuchtgases, wirken mit der Länge der Zeit auf das Kohlepapier genau ebenso reducirend, wie wenn man dasselbe am Tageslicht selbst trocknen würde und verschleiern die Weissen.

Ein starker Luftzug, welcher fortwährend die aufgehängten Bogen bewegt, wirkt günstig.

Im Sommer darf die Temperatur des Zimmers, in welchem das Trocknen vor sich geht, 15 bis 20 Grad nicht überschreiten, sonst schmilzt die Pigment-Gelatinemischung und rinnt vom Papiere ab (Gegenmittel: Alkoholzusatz, s. S. 368).

Es ist gut, die Schalen, welche das Chrombad etc. enthalten, aus dem Trockenzimmer entfernt zu halten, denn alles, was Feuchtigkeit gibt, hindert das Trocknen.

Wenn man Abends das Papier empfindlich macht, muss es am folgenden Morgen trocken sein, wenn dies nicht der Fall ist, muss man es im Winter durch Heizen des Zimmers dahin bringen.

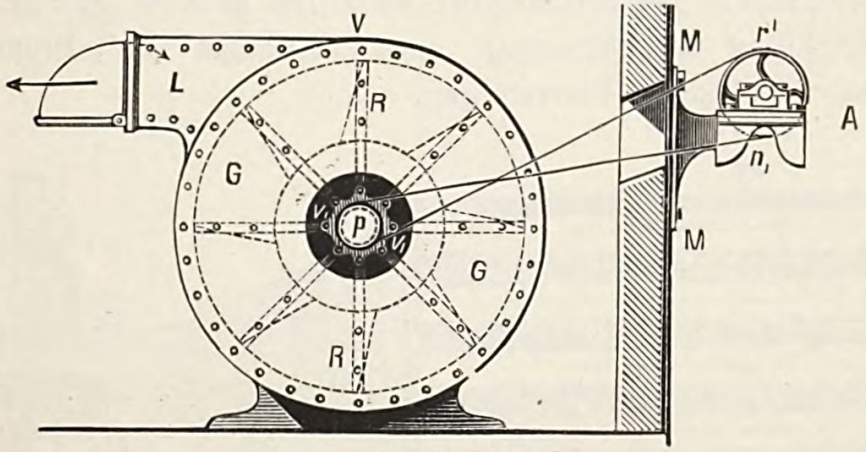


Fig. 122.

Falls das Papier zu trocken wird, ist es hart und spröde und ist dann schwer zu gebrauchen. Es genügt aber dann, dasselbe einige Minuten an einen feuchten Ort zu legen, um es wieder handlich zu machen.

Ein auf das Papier gebrachter Finger darf nicht daran hängen bleiben, sonst wäre dies ein Beweis, dass es nicht vollständig trocken ist. In diesem Zustand verwendet, würde es am Negativ hängen bleiben, und dasselbe dadurch fleckig machen.

Das rasche und gleichmässige Trocknen sehr grosser Bogen von Pigmentpapier ist eine schwierige Operation. Deshalb wird im k. k. militärgeographischen Inetitute in Wien für diesen Zweck (besonders für Uebertragung von grossen Pigmentbildern auf Metallplatten zu heliographischen Zwecken) ein Ventilator benutzt, welcher mittels Dampf oder elektrischer Kraftübertragung betrieben werden kann und mit dessen Hilfe das chromirte Papier in raschem Luftstrome binnen zwei bis drei Stunden trocknet.[1]) Dieser Ventilator (Fig. 122) besteht aus einem mit ge-

1) Volkmer, Die Photogravüre. 1895. S. 46.

krümmten Flügeln versehenem Rade RR, welches in einem Gehäuse G eingeschlossen ist, an das sich tangential die Windleitung LL, wo die Luft ausbläst, anschliesst. Im Gehäuse befinden sich auf beiden Seiten um die Achse des Rades die Saugöffnungen vv. — MM ist ein eiserner Träger für das Bocklager A der Riemscheibe r' der Transmission. Indem das Rad rotirt, erhält die zwischen den Flügeln befindliche Luft ebenfalls eine drehende Bewegung und gelangt in das Gehäuse und von dort in die Windleitung zum Abfluss; vorn strömt die Luft durch die Saugöffnungen nach. Gegenüber der Lufteinströmung, auf einem Tische entsprechend schief aufgestellt, befinden sich die Glastafeln mit dem daraufgezogenen lichtempfindlichen Pigmentpapier, welches rasch trocknet. — An der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien ist eine ähnliche Einrichtung mit Benutzung eines „Challenge“ Luft-Propellers für solche Zwecke in Verwendung.

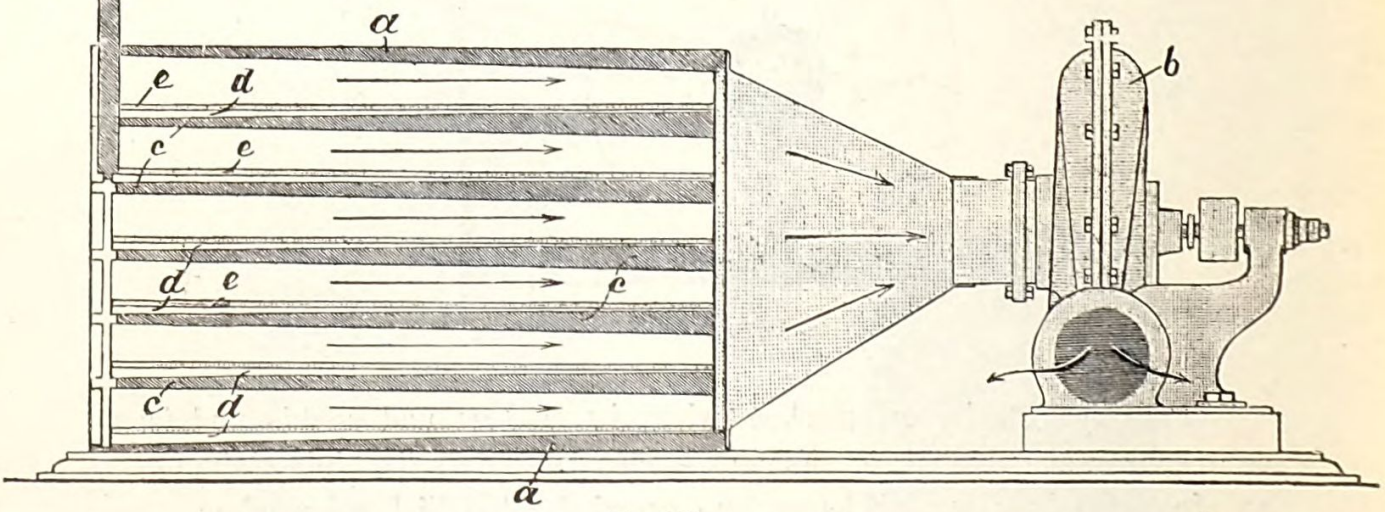


Fig. 123.

Eine andere Ventilatorvorrichtung, welche zum raschen Trocknen von feuchten Schichten dient, ist der Ventilator von Lentsch und Kranseder in München; ein solcher Apparat befindet sich gleichfalls an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien im Gebrauche, falls unter ungünstigen Witterungsverhältnissen das Trocknen des Pigmentpapieres zu langsam erfolgt. Unter gewöhnlichen Umständen wird jedoch das Pigmentpapier frei, an der Luft, in einer trockenen Dunkelkammer getrocknet. Fig. 123 zeigt den Lentsch und Kranseder'schen Schnelltrockenapparat.[1]) Derselbe besteht aus einem mit mehreren einschiebbaren Fächern aa (Canälen) versehenen Kasten und einem durch einen kleinen Wasser-

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1893. S. 162.

motor getriebenen Ventilator (*b*). Die zu trocknenden Platten oder Papiere werden auf die einschiebbaren Fächer gelegt und die Luft wird von dem Ventilator mit grosser Geschwindigkeit durch den Kasten gesaugt und vom Ventilator unter *b* herausgetrieben (wo der Luftstrom eventuell wie derjenige von Fig. 122 zum Trocknen benutzt werden könnte). Die rasch durchziehende Luft beschleunigt das Trocknen der Schichten sehr wesentlich (um das vier- bis sechsfache gegenüber dem Trocknen an freier Luft. Einzelne Fächer können durch den Schieber *S* abgesperrt werden und dann wird der Luftzug auf die freibleibenden Fächer beschränkt. Der Wasserconsum beträgt bei diesem Apparat ungefähr 200 Liter pro Stunde. — Zum Betriebe grösserer Ventilatoren sind elektrische Motoren vorzuziehen.

ACHTUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

AUFBEWAHRUNG DES CHROMIRTEN PIGMENTPAPIERES. — SELBSTZERSETZUNG DESSELBEN IM DUNKLEN UND BEIM LANGSAMEN TROCKNEN. — SCWHANKUNGEN DER LICHTEMPFINDLICHKEIT DER PIGMENTPAPIERE.

Das getrocknete chromirte Pigmentpapier, welches nunmehr eine namhafte Lichtempfindlichkeit besitzt, ist thunlichst wenig dem diffusen Tageslichte auszusetzen, sondern in gelb verglasten Dunkelkammern oder bei Lampenlicht in die entsprechenden Bildformate mittels einer Scheere[1]) oder mittels eines Messers auf einer Glasunterlage zu zerschneiden und in trockenen Schachteln (am besten zwischen Spiegelgläsern, Schicht an Schicht, flach gepresst) oder Blechbüchsen, in kühlen trockenen Räumen aufzubewahren. Das mit Bichromat sensibilisirte Papier soll im Sommer binnen 24 Stunden oder höchstens zwei Tagen, im Winter binnen zwei bis vier Tagen verarbeitet[2]) werden; wenn es auch möglich ist, mit älteren Papieren noch Pigmentbilder zu erzeugen, so hat dies doch mancherlei Unzukommlichkeiten zur Folge (s. u.). — Das Angreifen mit fetten oder nassen Fingern ist zu vermeiden.

Das mit Kaliumbichromat getränkte Pigmentpapier wird mit der Zeit, selbst bei völligem Lichtausschlusse von selbst schwerlöslich und mit zunehmendem Alter sogar ganz unlöslich in warmem Wasser. Es vollzieht sich nämlich, sowohl in nassem als auch in lufttrockenem Zustande durch Wechselwirkung des Kaliumbichromates und der Gelatine, eine langsame Reduction des Chromates zu Chromoxyd, welches schon in sehr kleinen Mengen die Gelatine schwer löslich, in grösseren Mengen aber ganz unlöslich macht. Je höher die Temperatur und je stärker der Gehalt des Pigmentpapieres an Kaliumbichromat war, desto eher vollzieht sich die Selbstzersetzung (freiwilliges Unlöslichwerden) des

---

1) Vorliniiren der Formate auf der Rückseite mit Bleistift!

2) Haltbarer, aber auch weitaus weniger lichtempfindlich ist, ist das mit Monochromat (einfach chromsaurem Kali) sensibilisirte Pigmentpapier (s. Seite 366).

Pigmentpapieres beim Aufbewahren im Finstern. Deshalb halten sich chromirte Pigmentpapiere beim Aufbewahren im Winter länger (beiläufig zwei- bis dreimal länger) als im Sommer. Im Allgemeinen verwendet man Pigmentpapier im Sommer am liebsten einen Tag nach der Sensibilisirung, da es nach zwei bis drei Tagen schon auffallend schwer löslich ist und nur schwierig reine Weissen liefert; im Winter kann man chromirte Papiere mehrere Tage lang aufbewahren, aber acht Tage gilt (bei Anwendung von Bichromaten) als längste Zeit, wenn man auch in kühlen und trockenen Räumen in vereinzelten Fällen das chromirte Pigmentpapier länger brauchbar erhalten hat. Besonders in feuchter Luft wird die Selbstzersetzung der Chromatgelatine begünstigt.

Es ist bemerkenswerth, dass Pigmentpapiere schon nach 24 Stunden nach dem Chromiren ein um 2 bis 5 Grad C. wärmeres Wasser zur Auflösung der Gelatine benöthigen, als vorher. Nach ein bis zwei Wochen löst sich chromirtes Pigmentpapier nur sehr unvollkommen in warmem Wasser; nach ein bis zwei Jahren wird es so vollkommen unlöslich, dass selbst kochendes Wasser die Schicht nicht mehr zu lösen vermag. Chromirte Pigmentpapiere, welche bei raschem Luftwechsel in zwei bis drei Stunden getrocknet wurden, entwickeln sich rascher und mit reineren Weissen, als ebensolche Papiere, welche in feuchten Räumen vielleicht 12 bis 16 Stunden zum Trocknen brauchten. Deshalb muss der Pigmentdrucker auf rasches Trocknen des Papieres und baldiges Aufarbeiten desselben achten, wenn man brillante, sich leicht in warmem Wasser entwickelnde Pigmentcopien haben will; ein bei feuchtem Wetter langsam getrocknetes Papier gibt keine so klaren und brillanten Copien.

Alte, bereits etwas zersetzte und schwer löslich gewordene chromirte Pigmentpapiere geben stets flaue Bilder, mit mangelnden Contrasten; die Verwendung solcher, mehrere Tage alter Pigmentpapiere, bringt nur in Ausnahmsfällen Nutzen: nämlich wenn es sich um das Copiren sehr harter, allzu contrastreicher Negative handelt.

Einfluss der beginnenden Unlöslichkeit auf die Empfindlichkeit des chromirten Pigmentpapieres. Die durch Selbstzersetzung allmählich schwer löslich werdende Chromatgelatine des Pigmentpapieres wirkt auf ihre Lichtempfindlichkeit zurück. Die Chromatgelatine, welche bereits den Keim der Unlöslichkeit in sich trägt, wird im Lichte in der Regel etwas rascher unlöslich, als völlig unveränderte, frische Schichten. Es ist eine öfters ausgesprochene Ansicht, dass die chromirten Pigmentpapiere unmittelbar nach dem Trocknen etwas weniger lichtempfindlich sind, als mehrere Tage später. Der Verfasser ist der Ansicht, dass trotzdem keine Steigerung der Lichtempfindlichkeit eintritt,

sondern bloss eine allmählich beginnende und durch die ganze Masse erfolgende Reduction des Chromates zu Chromoxyd; dadurch wird eine anfänglich geringe Schwerlöslichkeit der Chromatgelatine erzielt, in welchem Sinne auch das Licht wirkt. Ist die Reduction schon partiell im Dunklen eingetreten, so genügt schon ein geringerer Impuls des Lichtes, um die Reduction einer raschen Vollendung entgegenzuführen, während das Licht bei einer noch ganz unveränderten Chromatgelatine eine grössere Arbeit zu leisten hat. Dennoch ist die absichtliche Herbeiführung der beginnenden Unlöslichkeit als Beschleunigungsmittel der Exposition nicht räthlich, denn dieser Process lässt sich schwer controliren, und zwar deshalb, weil bei etwas zu weit fortgeschrittener Selbstzersetzung die Schwerlöslichkeit der Pigmentschicht zu weit vorschreitet; in letzterem Falle lässt sich selbst mit heissem Wasser kein klares Lichtbild entwickeln (s. o.).

Sogenanntes „Fortschreiten der Lichtwirkung im Finstern nach beendigtem Copiren". Abney machte (1872) die Beobachtung,[1]) dass im belichteten Pigmentbilde nach längerem Liegen im Finstern die Lichtwirkung gewissermassen fortschreite, d. h. dass Pigmentbilder nur circa $^3/_4$ oder noch weniger von der vollen Belichtungszeit zu erhalten brauchen und dennoch ausexponirt erscheinen, wenn man die Copie vor dem Entwickeln 12 Stunden oder 16 Stunden bei Lichtausschluss liegen lässt. Diese Erscheinung geht rascher vor sich bei Luftzutritt, als bei Luftausschluss, ferner viel schneller in feuchter als in trockener Luft und wird von Wärme begünstigt. Diese „Nachwirkung" des Lichtes, welche eine steigende Unlöslichkeit der belichteten Stellen zur Folge hat, lässt sich durch nichts aufhalten, als durch Aufbewahren in völlig trockener Luft oder durch Auswaschen des Bichromates. Diese Erscheinung beruht darauf,[2]) dass ältere Chromatgelatine von selbst schwerer löslich wird (besonders in der Wärme und an feuchter Luft) und dass demzufolge wenig belichtete Halbschatten, welche in Folge kurzer Lichtwirkung nur wenig schwer löslich wurden, nach längerem Liegen der Chromatgelatine genügend schwer löslich werden, um den Waschungen der Schicht mit warmem Wasser zu widerstehen (Analogie mit der Neben-, Vor- und Nachbelichtung im Negativprocess, s. Bd. I, Erste Hälfte, S. 318).

---

1) Abney, Instruction in Photogr. 1886. S. 283. — Andre (Bull. Soc. franç. 1872. S. 146). — Baden-Pritchard (Phot. News. 1872. S. 185 und 92). — Eder (Reaction der Chromate etc. 1878. S. 27). — Sawyer (Phot. Archiv. 1877. S. 150). — Ferner Foxlee (Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1895. S. 513).

2) Wie Eder in seinen „Reactionen der Chromsäure und Chromate." 1878 nachwies.

Auf diese Erscheinung des scheinbaren „Fortschreitens der Lichtwirkung“ nach beendigtem Copiren, muss man strenge achten. Es differiren aus diesem Grunde die Bilder ein und desselben Negativs, welche man beim gleichen Grade des Photometers erhalten hat, ganz merklich, wenn man eines sofort entwickelt und das andere etwa den ganzen Tag vor der Entwickelung liegen lässt. Wenn man Abends entwickelt, sollte man am Morgen etwas schwächer copiren als am Nachmittage, namentlich, wenn man im Hochsommer arbeitet, wo diese Nachwirkung viel deutlicher stattfindet als im Winter.

NEUNUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

DAS COPIREN DER NEGATIVE AUF PIGMENTPAPIER.

Die für Pigmentdruck verwendeten Negative sollen ungefähr jene Dichte und Beschaffenheit haben, wie sie für gesilbertes Albuminpapier geeignet sind. Brillante Negative mit gut ausgeprägten Lichtern geben auch gute Abdrücke im Pigmentprocess. Dünne Negative hingegen, welche auf Aristo- oder Celloïdinpapier noch sehr gut copiren, liefern aber nur kraftlose, matte Pigmentbilder.[1]) Man kann wohl den Gehalt des Chrombades verändern und für schwache Matrizen die Papiere mit schwachen Chromlösungen, für kräftige Matrizen mit stärkeren Bädern sensibilisiren (s. S. 369), jedoch ist es stets günstiger, normale, gute Matrizen zu verwenden. Flaue, überexponirte Negative sind zu vermeiden. Dünne Matrizen copirt man hinter mattem Glase, grünem Glas, Seidenpapier oder trägt Mattlack auf; man kann auch die rückwärts mit Mattlack gedeckten Negative retouchiren (die Lichter verstärken) und die transparenten Stellen mit einem Federmesser radiren oder grössere Flächen der Mattlackschicht mit einem „Negativ-Kaltlack" klären. — Sehr harte Negative können verbessert werden, indem man ein sehr schwaches Albuminbild (oder Glasdiapositiv) copirt, dasselbe mit Vaselin oder Oel transparent macht und es genau auf die Rückseite des Negativs klebt.

Sehr wichtig ist das Anbringen des Sicherheitsrandes am Negativ, welcher darin besteht, dass man die Negative mit schmalen, ungefähr $^1/_2$ cm breiten, undurchsichtigen Papierstreifen umklebt.[2]) Man

1) Sehr viele Amateure arbeiten gegenwärtig fast ausschliesslich mit Chlorsilberpapier (Aristo- oder Celloïdinpapier), welches Copirverfahren dünne, zarte Matrizen erfordert; für Pigmentdruck müssen die Matrizen besser gedeckt in den Lichtern sein, wie dies in ähnlicher Weise auch für Platindruck in noch höherem Masse nothwendig ist.

2) Man klebt vier schmale, dünne, schwarze Papierstreifen (resp. Stanniol), oder ein viereckig ausgeschnittenes Papier an die Ränder des Negativs mittels Gummi arabicum oder stellt den Sicherheitsrand dadurch her, dass man auf die Rückseite des Negativs einen $^1/_2$ cm breiten Rand aus schwarzem oder rothem Firniss aufträgt; daran kann sich ringsum ein schwarzer Papierstreifen anschliessen, welcher das seitliche Eindringen des Lichtes hindert.

bezweckt dadurch, dass die Matrize ringsum einen schmalen schwarzen Rand erhält; das Pigmentpapier wird so gross geschnitten, dass die Ränder noch unter dem schwarzen Rande liegen,[1]) und demzufolge ist das copirte Pigmentbild ringsum mit einem hellen (nicht belichteten) Rand versehen. Durch diese Vorsichtsmassregel wird bewirkt, dass bei der Hervorrufung das Bild an den Rändern nicht aufreisst oder sich partiell ablöst, und das regelmässige Fortnehmen des Pigmentpapieres im Entwicklungsbade wird dadurch sehr erleichtert.

Wenn auch in der Regel schwarze Papierränder mit gutem Erfolge verwendet werden, so kann dennoch unter Umständen das Rändern mit transparentem gelblichen Papiere vorzuziehen sein, wie Vidal aufmerksam macht.[2]) In letzterem Falle bleibt der Rand nicht gänzlich unbelichtet, sondern nimmt einen schwachen Ton an dadurch wird die Gefahr vermindert, dass etwa am Rande vorhandene alleinstehende intensive Schwärzen beim Entwickeln abgerissen werden.

Das Negativ muss eine Nummer tragen, welche den Grad des Photometers angibt.

Das Copiren controlirt man mittels des Photometers, wie bereits auf Seite 343 eingehend beschrieben wurde. Ferner beachte man das sog. Fortschreiten der Lichtwirkung (s. Seite 381). Unter den angegebenen Verhältnissen wird man mit Sicherheit gleichmässige Copien herstellen können. Man beachte, dass das Pigmentpapier weder mit feuchten noch mit fetten Fingern angegriffen werden darf; ferner dass es beiläufig dreimal so empfindlich als gesilbertes Albuminpapier ist und deshalb das Einlegen des Pigmentpapieres in die Copirrahmen, sowie das Entleeren derselben bei sehr gedämpftem Tageslichte, am besten in einer gelb verglasten Dunkelkammer geschieht.

Copiren von Pigmentpapier ohne Photometer. Anstatt ein Photometer neben den mit Pigmentpapier beschickten Copirrahmen zu legen und das Fortschreiten der Lichtwirkung photometrisch zu controliren, kann man sich eine Controle für das Fortschreiten des Copirens am Pigmentpapiere in anderer Weise schaffen, wie zuerst Chapuis (Bull. Soc. franç. 1870. S. 62) angab. Man wählt ein Negativ, welches dem im Pigmentdruck zu copirenden an Dichte und Charakter analog ist, und exponirt; es mit letzterem gleichzeitig, jedoch mit dem Unterschiede, dass ersteres auf gewöhnlichem in Kaliumbichromat-Lösung sensibilisirtem Schreibpapier copirt wird. Es erscheint hierbei das Lichtbild deutlich sichtbar (braun auf gelb) und dementsprechend schreitet auch das, für das Auge unsichtbare Copiren am chromirten Pigmentpapiere vor.[3]) — In neuerer Zeit kommen Chlorsilbercollodion-Papiere und Aristopapiere in

1) Es ist nöthig, dass die Ränder des Pigmentpapieres die Ränder des Papierstreifens, welcher die Ränder des Negativs schützt, nicht überschreiten.

2) L. Vidal, Photographie au Charbon. 3. Aufl. 1877. S. 59.

3) Boivin ging von der Beobachtung aus, dass gesilbertes Albuminpapier dreimal unempfindlicher ist als Pigmentpapier und wollte hiermit, ohne ein Photometer zu benutzen, die Copirdauer bestimmen (Phot. Corresp. Bd. 12, S. 128), was aber ungenau ist; man muss Papiere von gleicher Lichtempfindlichkeit wählen.

den Handel, deren Empfindlichkeit annähernd dieselbe, wie jene des Pigmentpapieres ist (z. B. Kurtz's Celloïdinpapier); man kann also den Control-Copirrahmen mit solchem Chlorsilberpapier beschicken. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Lichtempfindlichkeit der Chlorsilber- oder Celloïdinpapiere des Handels, je nach ihrer Fabrikationsweise, schwankt. — Diese Art des Copirens ohne Photometer gewährt jedoch für den Geübten keine grössere Sicherheit als die einfache Controle mittels Vogel's oder einem anderen guten Photometer.

Relative Lichtempfindlichkeit des chromirten Pigmentpapieres. Vergleicht man die Lichtempfindlichkeit des Pigmentpapieres mit jener von anderen Copirpapieren, so erweist sich jenes ungefähr dreimal empfindlicher als gesilbertes Albuminpapier (s. Seite 328 und 352), und beiläufig gleichempfindlich dem Chlorsilbercollodion-, Celloïdin-, Aristo- oder Chlorocitrat-Copirpapier. Jedoch schwankt die Lichtempfindlichkeit aller dieser Papiere je nach ihrer Präparation. Das chromirte Pigmentpapier wird empfindlicher: durch Anwendung concentrirterer Chrombäder (s. S. 369), durch genau begrenztes längeres Lagern (s. S. 380), ferner durch Vermehrung des Farbstoffgehaltes der Pigmentschicht (s. S. 353), durch richtigen Trockenheitsgrad (s. S. 328).

Ueberdies übt die Temperatur einen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit der chromirten Pigmentpapiere aus.

Mässige Temperaturdifferenzen während des Copirens von chromirten Pigmentdrucken, z. B. von 10 bis 25 Grad C., sind von keinem bemerkenswerthen Einfluss auf die Copirdauer; man wird stets auf demselben Copirgrad zu copiren haben. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen ist ein Einfluss der Wärme auf die photochemische Zersetzung von Chromatgelatine nicht nachweisbar. Bei Temperaturen, welche sich 0 Grad C. nähern oder unter dem Gefrierpunkte des Wassers liegen, wird jedoch die Lichtempfindlichkeit der Chromatgelatine merklich geringer.

FÜNFZIGSTES CAPITEL.

DER EINFACHE ÜBERTRAGUNGSPROCESS AUF PAPIER.

Der einfache Uebertragungsprocess gibt mit gewöhnlichen Negativen verkehrte Bilder. Mitunter schadet diese Umkehrung von rechts und links nicht, in der Regel aber muss sie vermieden werden. Nur der doppelte Uebertragungsprocess, welcher weiter unten beschrieben werden wird, gibt die Bilder in richtiger Stellung wieder.

Wenn man aber verkehrte Negative anwendet, wie man sie für Lichtdruck benutzt, so erhält man selbstverständlich auch wieder richtige Bilder. Solche verkehrte Negative kann man entweder durch Abziehen der Negativhaut vom Glase, oder durch Aufnahmen mittels des Umkehrungsprismas, oder durch Belichtung der empfindlichen Platte von rückwärts (durch die Glasschicht hindurch) oder durch Hautnegative (Films), welche man beim Copiren verkehrt einlegt, erhalten. Das Verfahren beim einfachen Uebertragungsprocess ist so leicht, dass man das Studium des Pigmentverfahrens damit beginnen und erst dann zum doppelten Uebertragungsprocess übergehen soll.

Das einfache Uebertragungspapier.

Das „einfache Uebertragungspapier“ ist ein mit einer eigenartigen unlöslichen Schicht überzogenes Papier, welches in grossen Rollen angefertigt und in den Handel gebracht wird. Dasselbe ist ziemlich dünn und an der Schichtseite gleichmässiger und glänzender als an der Rückseite.

Wie erwähnt, muss das Uebertragungspapier mit einer unlöslichen Schicht bedeckt sein, denn nur an einer solchen adhärirt das Pigmentbild innig (s. Seite 323).

Diese unlösliche Schicht wird entweder mittels Kautschuk- oder mittels coagulirter Gelatine- oder Eiweissschichten, Harzmischungen oder dergl. erzeugt.

Das einfache Uebertragungspapier wird in sehr guter Qualität zu billigen Preisen fabriksmässig erzeugt und in ebensolchen Rollen in den Handel gebracht, wie das Pigmentpapier. In der Regel liefern die Fabriken von Pigmentpapier auch die dazu gehörigen Uebertragungs-

papiere, so z. B. die Londoner Autotype Comp., Hanfstängl in München. Diese Papiere sind in der Regel dünn und glatt, jedoch kommen auch stärkere, rauhe Papiere in Verwendung; mitunter wird für specielle Zwecke der künstlerischen Photographie Zeichenpapier etc. für den einfachen Uebertragungsprocess präparirt und in solchen vereinzelten Fällen kann die Selbstpräparation von einfachem Uebertragungspapier wünschenswerth erscheinen, während der Photograph im Allgemeinen besser thun wird, sich käuflicher Uebertragungspapiere zu bedienen.

A. Herstellung des einfachen Uebertragungspapieres.

1. Gelatinirtes einfaches Uebertragungspapier.

Das einfache Uebertragungspapier wird in den Fabriken auf endlosem Rollenpapier hergestellt und besteht aus gutem, holzfreiem und gleichmässigem Rohpapier, welches in der Regel mit einer unlöslichen Gelatineschicht oder mitunter mit Harzschichten überzogen ist. Die Unlöslichkeit des Gelatine-Ueberzuges wird durch Zusatz von Chromalaun oder Alaun zur warmen Gelatinelösung herbeigeführt; diese Zusätze lassen sich, falls sie vorsichtig zur gelösten Gelatine hinzugefügt werden, derselben einverleiben, ohne dass sie gerinnt; nach dem Eintrocknen aber verlieren diese Gemenge ihre Löslichkeit in warmem Wasser. Chromalaun wirkt energischer, macht aber bei zu grosser Quantität die Gelatine grünlich; Alaun oder Thonerde-Präparate führen die Unlöslichkeit weniger energisch herbei, lassen aber die Schicht farblos.

Um glattes oder auch Zeichenpapier für den einfachen Uebertragungsprocess geeignet zu machen, überzieht man es z. B. mit folgender Chromalaun-Gelatine-Mischung:

A.	Nelson-Gelatine No. 1 oder Wintherthur-Gelatine	30 g,
	gelöst in Wasser (warm) . .	500 ccm.
B.	Chromalaun	$1^1/_4$ bis $1^1/_2$ g,
	Wasser	60 ccm.

Beide Lösungen werden vermischt, indem man die Chromlösung B. in die warme Gelatinelösung A. unter Umrühren allmählich einträgt; die Mischung soll bald verbraucht werden. Je concentrirter die Gelatinelösung ist, desto mehr Glanz erhalten die Uebertragungspapiere.

Gute Resultate erhält man durch Härten der Gelatine mittels Ammoniakalaun, wie Edwards[1]) vorschlug. Man überzieht zur

1) Phot. Archiv 1869, S. 78.

Herstellung von einfachem Uebertragungspapier das Rohpapier mit einer Mischung von 100 Thl. Wasser, 4 Th. Gelatine, 1 Thl. Ammoniakalaun. Da die Gelatine nach dem Eintragen des Alauns nicht selten schleimig wird, so thut man gut, in diesem Falle einige Tropfen Essigsäure zu nehmen, wonach die Masse dünnflüssig wird und sich gut streichen lässt.

Sind grobe, rauhe Papiersorten (z. B. Zeichenpapier) als einfaches Uebertragungspapier zu präpariren, so soll man dasselbe eher einer Harzleimung unterziehen, bevor man die soeben erwähnte Chromalaun- oder Ammoniakalaun-Leimung aufträgt. Hierzu kann folgende Harzleimung[1]) dienen:

A. Colophonium oder weisser Schellack . . 30 g,
in starkem Alkohol . . . . . 100 „

unter eventueller Anwendung von Wärme, filtrirt durch Papier:

B. Gelatine . . . . . 30 g,
Wasser . . . . . 500 „
Glycerin . . . . . 5 „

werden in der Wärme gelöst und allmählich unter heftigem Rühren die Harzlösung A. beigemischt. Mit dieser milchigen Gelatine-Harz-Emulsion bestreicht man Rivespapier mittels eines feinen Schwammes oder Pinsels nicht zu dick und hängt zum Trocknen auf. Will man dem Papiere einen Rosaton geben, so fügt man einige Tropfen einer Carmin-Salmiaklösung zu. Das auf diese Weise vorpräparirte Zeichenpapier wird dann mit der Ammoniakalaun-Gelatine (s. oben) bestrichen und hält dann bei der einfachen Uebertragung alle Details des Pigmentbildes fest. Aehnliche Resultate erhält man, wenn man die Chromalaun-Gelatinelösung von Seite 388 mittels eines breiten Pinsels blasenfrei und gleichmässig auf das Zeichenpapier aufträgt, trocknen lässt und dieses Bestreichen dann ein zweites Mal wiederholt.

Email-Einfach-Uebertragungspapier ist Kreide- oder Barytpapier, wie man es auch im Lichtdruck oder für Celloïdinpapier benutzt, und welches durch Zusatz von Alaun oder Chromalaun unlöslich gemacht wird. Brillant-Emaille-Uebertragungspapier besitzt dieselbe Zusammensetzung, jedoch eine glänzende Oberfläche (vergl. auch das Barytpapier zu doppelter Uebertragung (s. unten). Ersteres liefert nach

1) Diese Vorschrift wurde von Friedlein (die Praxis des Pigmentdruckes. 1876, S. 14) als Präparation für einfaches Uebertragungspapier empfohlen, und zwar anstatt der alaunirten Gelatine; er wollte durch den Harzzusatz das Unlöslichwerden der Gelatine erzielen, was jedoch auf diese Weise nicht vollkommen gelingt; deshalb ist Friedlein's Harz-Gelatinemischung zur endgiltigen Präparation vom einfachen Uebertragungspapier nicht zu empfehlen, sondern nur als Zwischenschicht.

weichen Negativen gute Resultate, letzteres eignet sich besser für harte Negative.

Beim Arbeiten im kleinen Massstabe hat man gelatinirte Papiere in starker Alaunlösung (fünfprocentig) gebadet und dadurch unlöslich gemacht;[1]) z. B. gibt lithographisches Kreidepapier oder sog. Barytpapier, welches auch für Lichtdruck oder Celloïdinpapier verwendet wird, nach dem Baden in Alaunlösung ein brauchbares Transportpapier.

[Man kann auch gelatinirtes Doppeltransportpapier, welchem ein Theil seiner Löslichkeit in warmem Wasser absichtlich belassen wurde, durch Baden in fünfprocentiger Alaunlösung in „einfaches Uebertragungspapier" umwandeln, indem durch diese Behandlung seine Unlöslichkeit genügend gesteigert wird.]

2. Gerbende, härtende Wirkung von Alaun und Chromalaun auf Gelatine.

Zusatz von Chromalaun zu dicken Gelatinelösungen machen dieselben sehr dickflüssig, schleimig und sie erstarren rasch. Ist die Chromalaun-Gelatinelösung einmal zur Gallerte erstarrt, so schmilzt sie nunmehr sehr schwierig und ist selbst in kochendem Wasser nur langsam löslich. Nach dem Eintrocknen der Mischung steigt die Unlöslichkeit noch mehr. Aehnlich verhalten sich alle Chromoxydsalze.

Es genügt ein relativ geringer Chromalaunzusatz, um die Gelatine unlöslich zu machen. Etwa 10 Proc. Chromalaun vom Gewicht der trockenen Gelatine macht die Gallerte in kochendem Wasser unlöslich, jedoch leistet sie nicht den dauernden Widerstand, wie eine solche mit dem gleichen Gewicht Chromalaun versetzte. Auch Chromalaunzusatz, der 5 Proc., selbst 2 Proc. der Gelatine beträgt, bewirkt noch die Unlöslichkeit, aber kochendes Wasser löst derartige Gelatine schon in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Digerirt man eine erstarrte reine Leimgallerte mit Chromalaunlösung, so wird sie unlöslich, ebenso werden lufttrockene Leimfolien, wenn man sie in einer kalten Chromalaunlösung aufquellen lässt, in heissem Wasser unlöslich.

Ist die mit Chromalaun versetzte Gelatine einmal eingetrocknet, so widersteht sie viel hartnäckiger dem kochenden Wasser als die Gallerte. Mischt man Gelatine mit 10 bis 50 Proc. Chromalaun und lässt das gelöste Gemenge eintrocknen, so quillt sie nach dem längsten Weichen in kaltem Wasser nicht mehr auf, wohl aber bewirkt kochendes Wasser langsam ein geringes Aufquellen. 1 bis 3 Proc. Chromalaunzusatz verhindert das Anschwellen beim langen Liegen in kaltem Wasser nicht mehr, es wird nur sehr verzögert; je wärmer das Wasser ist, desto rascher erfolgt es. Das tagelang fortgesetzte Kochen mit Wasser halten auch die unlöslichsten Gemenge nicht aus: sie lösen sich auf. Steigender Chromoxydgehalt macht also die Gelatine im selben Masse gegen Wasser unempfänglich.

Versetzt man die Gelatinelösung vor dem Chromalaunzusatz mit Essigsäure, so erstarrt dieselbe beim Erkalten weniger oder nicht; ist die Flüssigkeit aber einmal eingetrocknet, so hat auch sie die Löslichkeit in heissem Wasser verloren.

Verdünnte heisse Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure beschleunigen die Lösung der erstarrten Chromalaun-Gelatine wesentlich. Essigsäure greift dieselbe auch kochend wenig an. Sehr rasch lösend wirkt heisse Kalilauge, selbst wenn sie

---

1) Z. B. Bedecken des Papiers mit 10 proc. Gelatinelösung, Erstarrenlassen und Baden in concentrirter Alaunlösung während 10 Minuten, wonach man in einer Schale mit Wasser den Ueberschuss des Alauns abspült und trocknet (Vidal).

sehr verdünnt ist; Sodalösung wirkt ähnlich, aber schwächer. Starkes Chlorwasser löst auch kochend nichts oder sehr wenig; ebenso wirkt Chlorkalk mässig ein.

Die Eigenschaft des Chromalaun, den Leim überhaupt unlöslichzu machen, kannte man im Allgemeinen schon seit längerer Zeit. Besonders Swan[1]) machte darauf aufmerksam. Er benutzte die Unlöslichkeit der Chromalaungelatine zum Wasserdichtmachen von Geweben[2]); auch zur Herstellung einer unlöslichen Leimschicht auf dem im Pigmentverfahren verwendeten Uebertragungspapier[3]) schlug er Chromalaun vor, zu welchem Zwecke ihn Liesegang,[4]) Vogel,[5]) Monckhoven,[6]) Phips[7]) u. A. anwenden, sowie Chromalaungelatine zum Präpariren von photolithographischem Papier benutzt wird.[8]) Zusatz von einigen Procenten Eisessig zur Chromalaungelatine verbindert deren allzurasches Erstarren, und macht sie leichter flüssig, ohne ihre Unlöslichkeit nach dem Trocknen zu beeinträchtigen[9]). Auch zum Gerben und Härten der photogalvanographischen Leimreliefs[10]) und Kohlebilder[11]) wurde Chromalaun empfohlen.

Aehnlich dem Chromalaun wirken Thonerdesalze (z. B. Alaun, Ammoniakalaun, Thonerdesulfat) aber weniger energisch. Alaun verdickt die Gelatine, bewirkt, dass sie früher erstarrt und macht sie gegen heisses Wasser sehr widerstandsfähig. Der Alaun wird daher ähnlich wie der Chromalaun der Gelatine zugesetzt, um sie widerstandsfähig gegen Wasser und mechanischen Druck zu machen.[12]) Deshalb gerbt man die mit Leim erzeugten Kohlebilder, um sie unlöslich zu machen und völlig zu fixiren. Concentrirte Alaunlösungen ertheilen der Gelatine eine vollständigere Härtung als verdünnte. Solche Alaunbäder (etwa 3—5 procentige) wendet man zur Erhöhung der Haltbarkeit bei den entwickelten Kohlebildern an und sie sind von Vogel[13]) Liesegang,[14]) Monckhoven,[15]) Liébert,[16]) Wilson,[17]) Riewel,[18]) Boivin,[19]) Vidal[20])

---

1) Phot. Corr. Bd. 7, S. 145. Phot. Arch. Bd. 8, S. 384.
2) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 186, S. 23. — Vergl. S. 78.
3) Phot. Arch. Bd. 8, S. 384.
4) Phot. Arch. Bd. 17, S. 3.
5) Pigmentverfahren S. 43.
6) Kohlephotographie, S. 60.
7) Phot. News. 1872, S. 198.
8) Phot. Wochenbl. 4. Jahrg., S. 13.
9) Vergl. Vogel, Lehrbuch der Photographie, 1874, S. 370.
10) Scamoni, Handb. d. Heliographie, 1872, S. 77. Das Relief zerklüftet dabei, wird körniger.
11) Liesegang, Kohledruck, 1877, S. 32. Stefanowski, Phot. Corr. Bd. 13, S. 128. Schleussner, Phot. Monatsbl. Bd. 1, S. 203. Honikel, Phot. Arch. Bd. 17, S. 74.
12) Ueber die antiseptischen Wirkungen des Alauns s. S. 401. Nach Fleury-Hermagis (Phot. Corr. Bd. 13, S. 179) schimmelt übrigens die mit Alaun gegerbte Gelatine dennoch, wenn sie lange einer sehr feuchten Atmosphäre ausgesetzt ist, wie er an Pigmentbildern beobachtete.
13) Pigmentverfahren, S. 1.
14) Kohledruck, S. 31. Phot. Arch. Bd. 17, S. 39.
15) Kohlephotographie, S. 81.
16) Photogr. au charbon, S. 62.
17) Phot. Mitth. Bd. 4, S. 96.
18) Phot. Corr. Bd. 13, S. 216.
19) Phot. Corr. Bd. 12, S. 128.
20) Phot. au Charbon, 1877, S. 11.

zu diesem Zwecke in der Praxis benutzt worden. Woodbury[1]) härtet seine Leimreliefs mit Alaun. Man hat öfters vorgeschlagen, Uebertragungspapier mit Alaun zu härten.[2])

3. Harzpapiere zur einfachen Uebertragung.

Tränkt man Papier mit einem Harz, so wird die Oberfläche derartig unlöslich in Wasser, dass man den einfachen Uebertragungsprocess vornehmen kann. Das mit Harz imprägnirte Papier verwendete wohl zuerst Johnson (1869), indem er Papier mit ammoniakalischer Schellacklösung oder dergl. tränkte. Monckhoven stellte in den siebziger Jahren Schelllackpapier fabriksmässig für den Handel her. Er überzog das Papier mittels Maschinen mit einer Lösung von weissem Schellack in warmer wässeriger Boraxlösung[3]), welche sich leichter auf Papier auftragen lässt, als alkoholische Schellacklösung.[4]) Auch Honickel hatte eine Schellack-Borax-Sodalösung empfohlen (Phot. Archiv 1876, S. 74). — Auch Mischungen von Gelatine-Chromalaun mit Harzlösungen sind verwendbar und liefern hervorragend gute Resultate. Eine sehr gute derartige Vorschrift für einfaches Uebertragungspapier veröffentlichte Ott (Phot. Corresp. 1879, S. 68): Es werden 500 g Gelatine in 10 Liter Wasser gelöst und 35 g Chromalaun (in Wasser gelöst) der warmen Gelatinelösung allmählich zugesetzt, wonach man diese Mischung heiss und mit 1 Liter concentrirter Lösung von weissem Schellack in Borax zusetzt; man wendet dieses Gemisch warm an, damit die Borax-Schellacklösung sich nicht zersetzt und gefällt wird.

[Zur einfachen Uebertragung können auch Papiere mit Kautschukpräparation verwendet werden. Allerdings verwendet man letztere meistens nur für die provisorische Unterlage beim doppelten Uebertragungsprocess s. u.]

4. Coagulirtes Albuminpapier als einfaches Uebertragungspapier

gibt den fertigen Bildern etwas mehr Glanz als gelatinirte Papiere. Man taucht einfaches Albuminpapier $^1/_2$ Stunde in starken Alkohol, wobei das Eiweiss coagulirt und seine Löslichkeit in Wasser grösstentheils einbüsst. Leider ist diese Methode unsicher, indem bei dieser Procedur das Eiweiss nicht völlig coagulirt.[5]) Bei einfach albumi-

---

1) Seamoni, Handb. der Heliographie. 1872, S. 25. Phot. Arch. Bd. 16, S. 195.

2) Phot. Arch. Bd. 14, S. 223. Despaquis und Braquehais, Bull. Soc. Franç. Phot. 1869. S. 89. Edwards, ibid. 1869, S. 119. Vidal, Phot. Arch. Bd. 11, S. 108.

3) Z. B. 3 Thl. Schellack, 1 Th. Borax und 30 Thl. Wasser (kochen).

4) Alkoholische Lösungen schlagen leichter durch das Papier.

5) Deshalb tauchte Blaire das mit dem Pigmentpapiere zusammengequetschte, mit Alkohol coagulirte Albuminpapier einige Secunden in kochendes Wasser, um die Coagulirung zu vervollständigen, darauf in lauwarmes, um das Bild zu entwickeln Phot. Arch. 1869, S. 153); dabei leidet oft das Bild durch das siedende Wasser.

nirtem Papier gelingt das Coaguliren hinlänglich, bei doppeltem Albuminpapier aber schwierig. Wenn das Albumin nicht vollständig unlöslich gemacht ist, so hebt sich beim Entwickeln des Pigmentbildes das letztere in Blasen ab und geht verloren. — Coagulirtes Albuminpapier wird gegenwärtig in der Praxis nicht mehr als einfaches Uebertragungspapier verwendet.

5. Caseïnpapier.

Grand verwendete zur Präparation des Entwickelungspapieres eine Lösung von Caseïn in Ammoniak mit nachfolgendem Alaunbad; solches Papier ist undurchdringlich für Wasser. Das auf diesem Papier entwickelte Pigmentbild wird mit gelatinirtem Uebertragungspapier zusammengequetscht; durch Baden in verdünntem wässerigen Ammoniak wird Auflösung des Caseïns und Abtrennung des Entwickelungspapieres bewirkt (Bull. Soc. franç. 1875, S. 65).

B. Das Uebertragen der Pigmentcopien auf das einfache Uebertragungspapier.

Der einfache Uebertragungsprocess auf Papier liefert glanzlose Bilder, welche sich für Porträte, Landschaften, Gemälde etc. sehr gut ausnehmen.

Das Uebertragungspapier wird etwas grösser als das Pigmentbild geschnitten und gleichzeitig (aber nicht in unmittelbarer Berührung) mit dem Pigmentpapier 1—2 Minuten in eine geräumige Tasse mit kaltem Wasser getaucht. Das Pigmentpapier rollt sich anfangs, dann wird es glatt. Man trägt unmittelbar nach dem Eintauchen Sorge, dass keine Luftblasen am Pigmentpapier haften, indem man sowohl von der Vorder- als Rückseite mit einem sehr weichen Schwamme (unter Wasser) über das Papier streicht. Sowie das Pigmentpapier ganz flach liegt, legt man es (stets unter Wasser) mit dem einfachen Uebertragungspapier, Schicht an Schicht, zusammen, hebt beide aufeinander liegende Papiere (unter Vermeidung von Luftblasen) heraus und legt sie auf eine starke Glas- oder Zinkplatte; das Uebertragungspapier kommt hierbei unten zu liegen. Dann bedeckt man das Ganze mit einem Stück dünner Kautschukleinwand oder Wachstaffet und streicht mit dem Quetscher stark darüber (von der Mitte gegen die Ränder), damit alles Wasser und alle Luftblasen vollständig entfernt werden. Die beiden Papiere werden dann ganz eben.

Wenn die Bilder klein sind, so ist es bequem, mehrere Bilder auf ein und denselben Bogen Uebertragungspapier zu bringen.

Wenn die Pigmentschicht nicht überexponirt und nicht zu lange im Wasser gelegen war, so klebt und hängt sie fest am Uebertragungspapier.[1]) Aber wenn die Ränder des Bildes keinen Sicherheits-

1) Das Anhaften des belichteten Pigmentpapieres an dem einfachen Uebertragungspapier oder einer anderen in Wasser löslichen Unterlage erfolgt durch Adhäsion. Die Adhäsion erfolgt am besten, wenn die Gelatine des Pigmentpapieres grösstentheils, aber noch nicht vollständig mit Wasser vollgesogen ist. Man erkennt dies daran, dass trockenes Pigmentpapier sich nach einwärts rollt, im Wasser sich allmählich streckt

rand hatten, sondern ans Licht kamen, oder das Papier überexponirt war und die Oberfläche des Pigmentpapieres unlöslich wurde, dann klebt es nicht mehr und das Adhäriren der Bildschicht mit dem Uebertragungspapier findet nicht oder nur unvollkommen statt.

Die Zeitdauer, während welcher das Bild im Wasser bleibt, ist nicht gleichgültig, ebenso die Temperatur des Wassers, welche sehr kalt sein soll (10—15 Grad C.). Wenn das Bild zu kurze Zeit im Wasser ist, so setzt sich oft eine Masse von sehr kleinen Luftbläschen zwischen das Bild und Uebertragungspapier, weil die Gelatine, indem sie anschwillt, Luft durch die Poren des Papieres anfnimmt. — Wenn nun das Verweilen im Wasser sehr lange ist, so nimmt die Gelatine zu viel Wasser auf und adhärirt nicht oder wenigstens erst nach langem und starken Abstreichen. — Wenn das Wasser warm ist (15—20 Grad), so darf die Dauer des Eintauchens nur sehr kurz sein, höchstens 15—20 Secunden, was unbequem ist und oft auch zu Misserfolgen führt. Aber wenn man sehr kaltes Wasser (5—10 Grad C.) hat, so kann man ohne Nachtheil die Bilder schon nach 50 Secunden herausnehmen oder sie auch 2 bis 3 Minuten darin lassen; so ist das Uebertragen leichter auszuführen.

Sobald die Blätter übertragen sind, muss man sie flach aufeinander legen, damit sie nicht ganz trocken werden[1]); adhäriren die Papiere vielleicht schwierig aneinander, so beschwert man sie unter einer Lage von Kautschukleinwand und einer Glasplatte. Man kann 5—10 Minuten nach dem Uebertragen zum Entwickeln schreiten, aber nicht früher, sonst könnte sich das Pigmentpapier wieder vom Uebertragungspapier loslösen. Dagegen kann man das Entwickeln ohne Schaden einige Stunden später vornehmen, wenn die Papiere vor dem Austrocknen geschützt sind.

Wenn einmal die Bilder übertragen und in Folge dessen durchfeuchtet sind, braucht man sie nicht mehr gegen das Tageslicht zu schützen, wenn es nicht zu hell ist, weil das chromische Pigmentpapier nur so lange empfindlich bleibt, als es trocken ist.

---

und beim vollständigen Vollsaugen mit Wasser dann nach auswärts rollt. Das nicht vollständig mit Wasser vollgesogene Pigmentpapier adhärirt an der Unterlage sehr gut, indem es die geringen Mengen Wasser, welche sich zwischen Pigmentschicht und Unterlage befinden, nachträglich noch einsaugt und dadurch innig zusammenhängt; auch die Nässe von der Rückseite des Papieres saugt sich ins Innere, woher das scheinbare rasche Trocknen des aufgequetschten Pigmentpapieres stammt.

2) Wenn das Wasser in grösseren Mengen an den Rändern steht, so durchdring es die Schicht, welche dann an den Rändern losgeht; in diesem Falle quetscht man die Papiere besser aus, oder nimmt mit einem trockenen Schwamme von der Rückseite und den Rändern der aneinander gequetschten Papiere das überschüssige Wasser weg.

EINUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

DAS ENTWICKELN DER PIGMENTBILDER.

I. Manipulationen beim Entwickeln der Pigmentbilder.

Das „Entwickeln“ oder correcter gesagt: das Auswaschen der belichteten Pigmentbilder geschieht durch Behandeln der mit dem Uebertragungspapier zusammengequetschten Pigmentpapiere mit warmem Wasser in geräumigen Schalen.

Diese Operation soll bei gutem Tageslichte geschehen, damit man die Beschaffenheit des Bildes richtig beurtheilen kann.

Man benöthigt hierzu Zink- oder Kupferblechschalen, welche mit warmem Wasser gefüllt oder direct zur Erwärmung des darin befindlichen Wassers (z. B. mittels Leuchtgas) eingerichtet sind.[1]) Hierzu dient ein Tisch mit eingesetzten Blechkasten (*A*, *B* Fig. 124) und darunter gestelltem Gasbrenner. An Stelle der mit flachen Böden versehenen Tassen erscheint die Verwendung von verkehrt dachförmig vertieften (⋁) Blechwannen, wie Fig. 125 darstellt, von Nutzen,[2]) dies gilt insbesondere dann, wenn es sich um die Herstellung von Pigmentbildern auf Glas, Porzellan, Metall oder anderer steifer Unterlagen handelt, weil man in diesem Falle sehr leicht die Platten (Schicht nach unten) in die Warmwasserwanne einlegen und während der Entwickelung und freiwilligen Auflösung der Gelatine sich selbst überlassen kann.

---

1) In grossen Etablissements, welche Pigmentdrucke für den Kunstverlag erzeugen, z. B. bei Hanfstängl in München, werden die geräumigen kupfernen Blechwannen (mit flachem Boden) mit Hilfe von Dampfheizung erwärmt; dies wird durch eine Kupferröhre, welche im Inneren der Wanne nächst des Bodens rings herumläuft, bewirkt. Da diese Dampf- oder eventuell Warmwasser-Heizungen regulirbar sind, so kann man die richtige Temperatur leicht einhalten. Beim Arbeiten in grösserem Massstabe verwendet man zwei nebeneinander befindliche Kupferwannen, in deren einer man die Bilder bis zur Ablösung des Pigmentpapieres vom Uebertragungspapier belässt, während man in der zweiten fertig entwickelt.

2) Empfohlen von Norden (Phot. Arch. 1877, S. 21).

Benutzt man den abgeschrägten Trog, so legt man unter die Pigmentpapiere eine Glasplatte, damit sich die Papiere nicht am Boden des Troges zusammenrollen, sondern flach liegen (bei Uebertragen von Pigmentbildern auf eine Glasunterlage ist die Einlage einer Glasunterlage überflüssig).

Man legt das auf die Unterlage (z. B. das einfache Uebertragungspapier etc.) aufgequetschte Pigmentpapier (s. S. 393) in eine derartige Schale mit Wasser von beiläufig 40 Grad C. und taucht das Papier ganz unter das warme Wasser, so dass das Pigmentpapier nach oben zu liegen

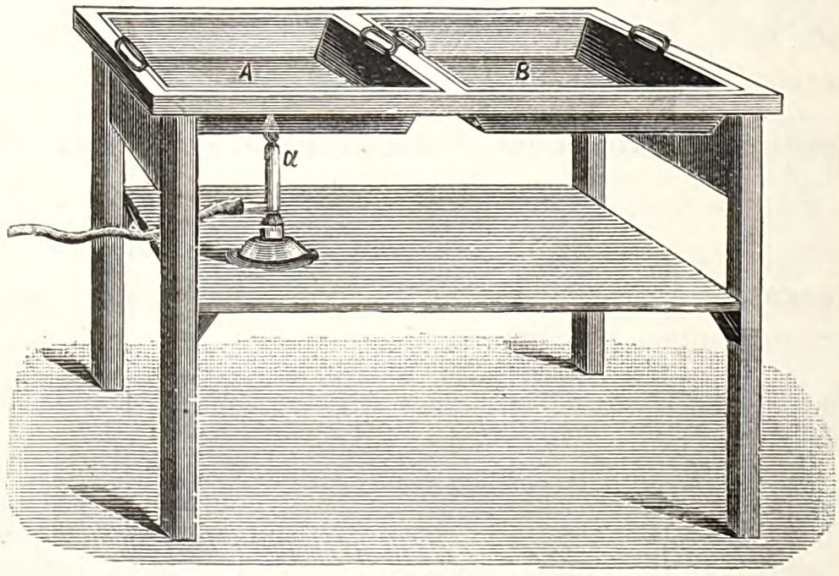


Fig. 124.

kommt. Das Wasser in der Schale, resp. das Papier wird fortwährend in mässiger Bewegung gehalten, damit das eingetauchte Papier unter Wasser bleibt und damit das Eindringen des warmen Wassers begünstigt wird. — In geräumigen Schalen kann man mehrere Bilder auf einmal entwickeln, wenn man sie nach einander einlegt.

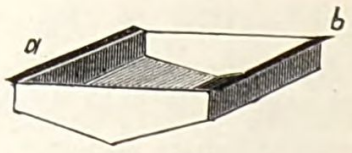


Fig. 125.

Wenn Luftblasen aufsteigen, so entfernt man sie von den Papieren, indem man das Wasser mit der flachen Hand über die Papiere giesst. Nach Verlauf von $^1/_4$ bis 1 Minute[1]) sieht man die farbige Pigmentmasse locker werden und an den Rändern hervorquellen und es lösen sich unter dem Einfluss des in Bewegung gehaltenen warmen Wassers die Ecken des Bildes los. Durch Befühlen der Ecken zwischen den Fingern erkennt man den Zeitpunkt, wo die Pigmentmasse ganz erweicht und locker ist, wonach man das Pigmentpapier an einer Ecke fasst und dasselbe, von

1) Je nach der Belichtungszeit, dem Alter des chromirten Pigmentpapieres, der Temperatur des Wassers etc. variirt der Zeitpunkt der Ablösung des Pigmentpapieres.

dem an derselben Ecke festgehaltenen Uebertragungspapier unter Wasser mit geringer Kraftanwendung herabzieht.[1])

Das Bild, welches man anfangs auf der Oberfläche des Uebertragungspapieres sieht, ist von der gefärbten Gelatinemasse bedeckt. Bald lösen sich die überschüssigen löslichen Gelatinetheile in dem Wasser, das Bild erscheint und tritt immer klarer hervor. Um das Entwickeln des Bildes zu beschleunigen, schüttet man warmes Wasser aus der Schale mit der Hand oder mittels eines Topfes oder dergl. auf das Bild, wodurch das Abspülen der anhaftenden Gelatinetheile beschleunigt wird.[2]) Das Bild wird hierdurch allmählich klar entwickelt; die Entwickelung ist beendigt, wenn das Bild beim Herausnehmen aus dem Warmwasserbade keine farbige Masse mehr ablaufen lässt. Die Pigmentbilder sollen in nassem Zustande ein wenig heller sein, als man sie schliesslich haben will, weil sie beim Trocknen, etwas (aber nicht viel) nachdunkeln.

II. Erkennung und Correctur von nicht ganz richtig belichteten Pigmentbildern während des Entwickelns in warmem Wasser.

Wenn die Belichtungszeit beim Copiren des Pigmentpapieres ganz richtig war, so resultirt beim Entwickeln im Warmwasserbade bei einer Temperatur von ca. 40 Grad C. ein brillantes Pigmentbild mit allen Mitteltönen.

War die Copirzeit zu kurz, so entwickeln sich die Schwärzen allein, während die Mitteltöne und die Details in den Weissen nach und nach durch das lauwarme Wasser weggenommen werden; das Bild verschwindet allmählich und ist unbrauchbar. — Gegenmittel: Man entwickle die Pigmentbilder in weniger warmem Wasser, z. B. in solchem von 35 Grad C.; war das Negativ ein normales und die Belichtungszeit nicht allzulang, so wird man die Copien mit dieser Behandlung retten können. Die weiteren Copien belichtet man dann länger. Wenn das Negativ sehr hart war, so lassen sich die Weissen schwer ausexponiren. Ist der Fehler am Negativ nicht allzugross, so kann man das Chrombad beim Sensibilisiren des Pigmentpapieres um 1 Proc. stärker nehmen (bis ungefähr 5 g Kaliumbichromat auf 100 ccm Wasser), denn stärkere Chrombäder bewirken weichere Copien (s. S. 369 und 385).

War die Copirzeit zu lang, so entwickelt sich das Pigmentbild nur schwierig; das ganze Bild erscheint schleierig, es mangeln die reinen

1) Gewaltsames Wegziehen des Papieres verursacht das Auftreten von Streifen im Bilde, sowie das Wegreissen von Bilddetails.

2) Durch locales Aufgiessen von warmem Wasser mittels eines Napfes oder einer Theekanne kann man die Pigmentbilder partiell abschwächen.

Weissen, weil zufolge der zu langen Copierzeit die Bildschicht zu sehr unlöslich wurde und sich deshalb in lauwarmem Wasser nicht mehr hinlänglich auflöst. In diesem Falle muss man das Wasser im Entwickelungstroge stärker erhitzen und es auf beiläufig 50 Grad C. bringen, wonach sich die Mitteltöne allmählich entwickeln, das Bild klärt sich nach und nach, indem die halbunlösliche Gelatine der Pigmentmasse sich in dem heisseren Wasser auflöst. War die Copirzeit nicht übertrieben lang, so kann man die Pigmentbilder auf diese Weise noch gut entwickeln. Giesst man das heisse Wasser mittels der hohlen Hand oder aus einer Kanne in breitem Strahle und reichlichem Gusse über das Pigmentbild (welches auf einer Unterlage, z. B. einer Glasplatte, liegt), so nimmt es die schwer löslichen Pigmentmassen leichter mit sich fort, jedoch werden bei gewaltsamer Ausübung dieser Procedur die zarten Halbtöne gefährdet.

Mitunter lösen sich die Ränder des Pigmentbildes los. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass beim Uebertragen das kalte Wasser sich an einer Ecke angesammelt und stehen blieb und in Folge dessen die Gelatine durchdrang; ferner kann dies erfolgen, wenn der „Sicherheitsrand“ am Negativ mangelt (s. S. 384) oder die Ränder des Bildes durch irgend eine Unvorsichtigkeit dem Lichte ausgesetzt waren.

III. Einfluss der Copirdauer und der Temperatur des Warmwasserbades auf den Charakter des Pigmentbildes.

Bis zu einem gewissen Grade kann man Variationen im Copirgrade durch die verschiedene Temperatur des warmen Wassers beim Entwickeln ausgleichen. Entwickelt sich das Pigmentbild in Wasser von 40 Grad C. nicht klar, d. h. ist es in Folge zu langer Exposition schleierig und sehr schwerlöslich geworden, so erhitzt man das Entwicklungswasser stärker, z. B. auf 50—60 Grad C., worin das Bild sich alsbald weiter entwickelt; wird das Wasser zu sehr erhitzt, so zieht das Pigmentbild Blasen und hebt sich ab, deshalb muss man mit der Anwendung von sehr heissem Entwickelungswasser vorsichtig sein, da hierin die zarten Bilddetails leicht verloren gehen. Von einem richtig copirten Bild, welches bei 40 Grad C. ganz ausentwickelt ist, nimmt Wasser von 50—60 Grad C. viele Details weg.

Reichlich exponirte Copien wird man in wärmerem Wasser entwickeln (45—50 Grad C.); kurz exponirte in weniger warmem Wasser (circa 35 Grad C.); ferner wird eine verschieden lange Dauer beim Entwickeln der Copien im Warmwasserbade es ermöglichen, dass man eine gleichmässige grössere Anzahl von Pigmentbildern herstellen kann, selbst dann, wenn sie nicht ganz genau gleich copirt waren.

War die Differenz im Copirgrade der Pigmentbilder jedoch eine grössere, so wird der Charakter der Pigmentbilder verschieden werden, selbst wenn man die Entwickelung entsprechend danach vornimmt. Die Bilder werden merklich kräftiger, wenn man die richtige Copirdauer um ein Drittel oder ein Viertel überschreitet und sie mit heissem Wasser von 45—50 Grad C. entwickelt, als wenn man sie kürzer copirt und mit Wasser von 35 Grad C. entwickelt.

IV. Partielles Aufhellen der Pigmentbilder und locales Entwickeln der Pigmentbilder während der Entwickelung im Warmwasserbade.

Mitunter ist es erwünscht, dass man einzelne Partien des Pigmentbildes hell macht, welche zufolge der Unvollkommenheit der Matrize im Verhältniss zu den anderen Bildtheilen zu dunkel copirt waren. Will man einen Theil des Bildes aufhellen, so giesst man warmes Wasser in breitem Strahle darauf. Der warme Wasserstrahl befördert auf mechanische Weise die Auflösung der Gelatinemasse und hellt an der betreffenden Stelle das Bild auf. Breite Flächen hellt man auf, indem über das Bild mit der hohlen Hand das warme Wasser giesst, während man die Wirkung localisiren und nach Belieben an den passenden Ort lenken kann, wenn man das warme Wasser aus einem Gefäss mit Ausgussschnabel (Fig. 126) oder einer Theekanne aufgiesst. Man muss sich aber in acht nehmen, einen allzu starken scharfen Wasserstrahl auf eine eng begrenzte Stelle gewaltsam aufzugiessen, weil durch die Gewalt des Wasserstrahles Details des Pigmentbildes weggerissen werden (besonders in den hellen Partien).

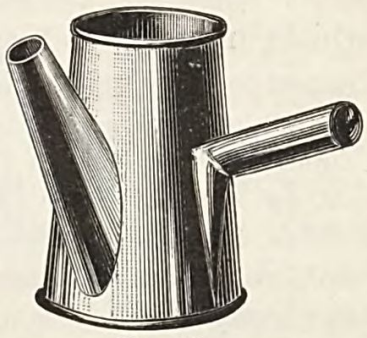


Fig. 126.

Das Bewegen des Wassers und Aufgiessen desselben mit der flachen Hand befördert gleichfalls durch mechanische Wirkung die Entwickelung.

Es kommt vor, dass die Farbe des Pigmentpapieres sich in warmem Wasser zu Körnchen zusammenballt, welche sich an das klebrige Bild anhängen. Dies tritt meistens ein, wenn in demselben Wasserbade schon eine grössere Anzahl von Pigmentbildern entwickelt wurde, wenn das Wasser beim Entwickeln nicht bewegt wurde und wenn mehrere Bilder aufeinander liegen.

V. Einfluss der alkalischen oder sauren Reaction des Wassers beim Uebertragen und Entwickeln der Pigmentbilder.

Die alkalische oder saure Reaction des Wassers, in welches die Pigmentbilder vor der Uebertragung gelangen, sind von Einfluss auf

das Resultat (vergl. S. 333). Versetzt man das Wasser, in welches man die Pigmentcopien einweicht, bevor und während man sie mit dem Uebertragungspapier zusammenquetscht (s. S. 393) mit $^1/_2$ Proc. Soda, Pottasche oder Ammoniak (2 ccm pro 5 Liter Wasser), so geht die Entwickelung in warmem Wasser leichter vor sich. Auch Zusatz von etwas Ammoniak zum warmen Entwickelungswasser (im angegebenen Verhältnisse) beschleunigt die Auflösung der Gelatinepigment-Mischung (vergl. S. 334). Zu viel Alkali macht das Bild körnig oder erzeugt Netzstructur und verursacht eventuell beim Entwickeln im Warmwasserbade Blasenziehen und Abschwimmen des Pigmentbildes von der Unterlage; bei geringem Alkalizusatze kommt dies nicht vor, weshalb man von diesem Zusatze bei Pigmentbildern, welche sich schwierig lösen, Gebrauch machen kann.

Auf diese Wirkung der alkalischen Reaction machte zuerst Monckhoven[1]) aufmerksam, welcher auch fand, dass Zusatz von $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure zum Wasser beim Einweichen und Anquetschen der Bilder an die Unterlage das langsame und schwierige Entwickeln der Pigmentschicht in warmem Wasser verursacht, aber freie und sehr transparente Glasdiapositive geben soll.

Debenham empfahl zum Abschwächen zu stark copirter Pigmentbilder: eine schwache Lösung von Soda[2]); ähnlich wirkt Chlorkalk, unterchlorigsaures Natron, Chlorwasser (Simpson[3]). — Essigsäure wirkt so sehr lösend auf Gelatine, dass man sogar damit die Pigmentbilder kalt entwickeln kann (Liesegang[4]); ähnliches gilt von Rhodanammonium- oder -Kaliumlösungen, jedoch ist die Wirkung keine regelmässige.

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1876; Phot. Corresp. 1876, S. 127. — Ferner siehe Riewel, Phot. Corresp. 1876, S. 217.

2) Bull. Soc. franç. 1876. S. 60.

3) Phot. Archiv 1868. S. 28.

4) Phot. Archiv 1870. S. 33.

ZWEIUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

WASCHEN UND ALAUNIREN DES ENTWICKELTEN PIGMENTBILDES.

Sobald das Pigmentbild im Warmwasserbade hinlänglich entwickelt und alle lösliche Gelatinemischung ausgewaschen ist, so dass das Bild beim Herausheben aus dem warmen Wasser keine farbige Masse mehr herabfliessen lässt, unterbricht man den „Entwicklungsprocess". Das Bild zeigt ein starkes, gequollenes Relief, welches in nassem Zustande sehr leicht verletzlich ist, weshalb man dasselbe nur am Rande anfassen darf. Es wird in eine Schale mit kaltem Wasser gelegt oder man spült das noch anhängende trübe Wasser, welches vom Entwickelungsprocess noch anhängt, mittels eines breiten mässigen Strahles von kaltem Wasser ab. Hierauf kann man das Pigmentbild mit Klammern an einer horizontal gespannten Schnur, oder einem Querstab aufhängen, wonach man die Bilder freiwillig trocknen lässt.[1])

Auf diese Weise kann man das Pigmentbild fertig machen, jedoch ist es empfehlenswerth, wenn man das fertige Bild in einem Alaunbade härtet, wobei die Gelatine desselben ganz unlöslich und das Bild völlig fixirt wird. Dies geschieht in der Weise, dass man das entwickelte Bild von dem Warmwasserbade weg in eine Schale mit kaltem Wasser legt, daselbst abspült und dann in ein Alaunbad gelegt.

Das Alaunbad besteht aus einer Lösung von:

Wasser	20 Theile,
Pulversirtem Alaun . . .	1 Theil.

In diesem Bade, welches in reichlicher Menge anzuwenden ist, werden die Pigmentbilder während 10 Min. bis 1 Stunde belassen. Es lösen sich im Alaunbade die letzten Reste des Bichromates auf, welche im Papiere zurückleiben;[1]) die Schicht, welche klebrig und ohne Festigkeit

1) Es verschwindet die letzte Spur der Gelbfärbung, welche man namentlich bei kurz entwickelten Pigmentbildern im durchfallenden Lichte beobachten kann und von anhängenden Spuren von Chromsalz herrühren. — Alaun löst sich in gewöhn-

ist, verliert ihre Klebrigkeit und wird unlöslich; auf diese Weise gewinnen die Pigmentbilder an Widerstandsfähigkeit. Die Alaunlösung wird dann durch Abspülen und $^1/_4$ bis einstündiges Legen in hinreichend viel Wasser entfernt und das fertige Pigmentbild dann zum Trocknen aufgehängt.

Pigmentdrucke auf Kreidepapier (s. S. 389) waschen sich schwieriger aus und müssen längere Zeit (mindestens 1 Stunde) im Alaunbade bleiben, damit alles Chromsalz beseitigt wird, wonach man $^1/_4$ Stunde wäscht und dann trocknet.

Das einmal trockene Pigmentbild zeigt nur mehr ein sehr schwaches Relief und ist gegen mechanische Verletzung sehr widerstandsfähig.

Alaunbäder zum Härten und zur Erhöhung der Haltbarkeit der entwickelten Pigmentbilder sind seit Langem in Gebrauch, [Liesegang,[1]) Monckhoven,[2]) Liebert,[3]) Wilson,[4]) Riewel,[5]) Boivin,[6]) Vidal.[7])] Aehnlich wie Alaun wirkt Thonerdesulfat. Chromalaun wirkt energischer härtend, macht jedoch mitunter die Copien etwas grünlich — Auch Formaldehyd härtet Gelatine (s. Eder's Jahrbuch f. 1895, S. 460). — Alkoholische Tanninlösung (5proc.) gibt nach Waterhouse[8]) den auf Kupferplatten übertragenen Pigmentbildern, welche zu Zwecken der Photogalvanographie dienen sollen, ein geeignetes Korn und härtet sie (vergl. Husnik,[9]) dies Körnen erfolgt aber nicht immer, sondern nur, wenn man das Pigmentbild in Wasser von 20—27 Grad C. überträgt (vergl. Waterhouse[10]). Auch concentrirte mit Essigsäure angesäuerte Eisenvitriollösungen körnen in analoger Weise Pigmentbilder auf Kupfer (Placet).[11])

---

lichem harten Wasser unter Bildung einer weissen Trübung auf; der weisse Niederschlag setzt sich, falls er in grösserer Menge vorhanden ist, an die Bilder an. Trübe Alaunbäder sollen filtrirt und nicht öfter als 2—3 Tage verwendet werden. Zusatz einer kleinen Menge von Schwefelsäure (2 Tropfen pro 1 Liter Alaunlösung) klären die von hartem Wasser getrübten Alaunbäder; die meisten, aber nicht alle Pigmentfarben vertragen diesen schwachen Säuregehalt.

1) Phot. Archiv. Bd. 17, S. 29.
2) Kohlephotogr. S. 81.
3) Phot. au charbon S. 62.
4) Phot. Mitth. Bd. 4, S. 96.
5) Phot. Corresp. Bd. 13, S. 216.
6) Phot. Corresp. Bd. 12, S. 128.
7) Phot. au Charbon 1877, S. 11 u. A.
8) Phot. Mitth. Bd. 15, S. 142.
9) Phot. Corresp. 1878. S. 247.
10) Bull. Associat. Belge de Phot. 1881. Bd. X, S. 370.
11) Liebert's Photogr. en Amerique. 1878. S. 620.

DREIUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

RETOUCHIREN UND AUFZIEHEN DER PIGMENTBILDER. — LACKIREN UND EMAILLIREN DER PIGMENTBILDER UM IHNEN HOCHGLANZ ZU ERTHEILEN.

I. Aufziehen und Retouche.

Die Pigmentbilder auf Papier werden, wie andere Photographien auf Carton mittels Stärkekleister, Gummi oder anderen gebräuchlichen Klebemitteln aufgezogen. Man muss sich hüten, Kleister auf die Bildseite zu bringen, weil dieser sich nicht leicht ohne Beschädigung des Bildes beseitigen lässt. Auch reibe man die Pigmentbilder nicht direct fest, sondern lege ein Stück trockenes Papier darüber.

Die Retouche der Pigmentbilder erfolgt in derselben Weise, wie bei Albuminbildern für die Partien, welche mit dem Pinsel retouchirt werden müssen; man taucht einen Streifen Pigmentpapier einen Augenblick in warmes Wasser, die Schicht wird flüssig, und mit dieser Farbe retouchirt man sodann;[1]) oder man arbeitet mit Pastellfarben; durch Radiren oder Ausschaben mit Ossa sepia kann man leicht Details in die Weissen bringen.

Je nachdem das Bild mehr oder wenig rauh ist, kann man auch den Wischer anwenden, um Kraft in die Schwärzen zu bringen. Für diese letztere Art verwendet man, z. B. für bräunliche Töne, 1. Kienruss, ganz fein pulverisirt; 2. Carmin in Stücken. Diesen Carmin pulverisirt man und siebt ihn durch ein Sieb von sehr feiner Seide. Man vermischt nun den Kienruss mit dem Carmin (gleiche Theile) ganz innig, nimmt davon auf den Wischer und bedient sich desselben, um Kraft in die Schwärzen zu bringen (Monckhoven). Nimmt das Bild die Staubfarben nicht gut an, so kann man etwas Graphit zum Pulver fügen, oder man taucht das Pigmentbild, sobald es noch feucht ist, in eine Mischung von 1 Thl. Glycerin und 25 Thl. Wasser und lässt trocknen.

---

1) Diese Methode bietet die Garantie, dass man die Pigmentbilder mit genau derselben Farbe retouchiren kann, welche das Bild selbst aufweist. Monckhoven gab dies schon im Jahre 1876 in seiner „Kohlephotographie“, S. 52 an.

II. Behandeln der Bilder mit Glanzwachs oder Cerat.

Wenn die Pigmentbilder trocken sind, schreitet man zum Wachsen mit Glanzwachs oder Cerat, wie man es für Albuminbilder im Gebrauch hat. Eine derartige gute Cerat-Mischung erhält man aus 1 Thl. weissem geschabtes Wachs und 10 Thl. warmem Benzin; man lässt die Mischung erkalten. Man nimmt etwas davon auf ein Stückchen Flanell und reibt es tüchtig auf dem Bilde herum. Es ist besser, die Bilder erst nach dem Satiniren zu wachsen; sie erhalten dadurch mehr Tiefe.

III. Pigmentbilder mit Hochglanz.

Die Bilder vom einfachen Uebertragungsprocess sind matt und bleiben keineswegs so brillant, wie sie im Wasser aussehen. Mitunter wird verlangt, dass sie Hochglanz bekommen.

Zu diesem Zwecke verfährt man nach Monckhoven folgendermassen: Man lackirt mittels des Pinsels das trockene Pigmentbild mit folgendem Firnisse:

Gummi dammar	100 g,
Benzin	1 Liter.

Einmal trocken ist das Bild, wenn auch etwas körnig, doch schön glänzend.

Nach folgender Methode erhält man einen Glanz, der demjenigen des Albuminpapieres gleichkommt. Aber er ist nur dann empfehlenswerth, wenn die Bilder vorher retouchirt, nicht auf Carton geklebt und nur schwach mit folgender Lösung gewachst sind:

Wachs	10 g,
Benzin	$^1/_2$ Liter,

wie wir dies bei dem Capitel „Das Retouchiren“ (S. 403) gesagt haben. Dieser Wachsfirniss hat den Zweck, die Retouche zu schützen.

Ein gereinigtes Spiegelglas wird mit Wachs überzogen und collodionirt, wie dies unter dem Capitel: „Der doppelte Uebertragungsprocess auf Glas“ beschrieben ist. Darauf wird das Bild zwei Minuten lang in kaltes Wasser getaucht und mit der Bildseite auf die Collodionschicht gelegt. Die Kautschukleinwand wird dann auf das Papier gelegt und das Ganze mit dem Quetscher angepresst, damit das Bild haften bleibt. Man lässt es alsdann trocknen. Mit einem Federmesser trennt man das Bild vom Glase los, von welchem das Bild nun seinen Glanz hat. Nach dem Aufkleben verliert das Bild diesen starken Glanz, aber behält den des Albumins, besonders nach dem Satiniren.

Wenn man das Bild auf das collodionirte Spiegelglas gebracht hat, wie eben gesagt wurde, klebt man mit Stärkekleister mehrere Blätter

gewöhnlichen Papiers (eines nach dem andern) auf die Rückseite des Bildes, streicht nach jedem Blatt ab, damit es glatt wird, und erhält auf diese Art Carton. Wenn das Ganze trocken ist, löst man es ab, und legt das Bild, welches seinen hohen Glanz behält, in ein Passe-partout.

Eine andere Methode, welche allerdings complicirter ist, liefert emaillirte Bilder mit schönem Glanz.

Man nimmt ein gut geputztes Spiegelglas und übergiesst es mit dünnem Collodium, das folgendermassen zusammengesetzt ist:

Aether	$^1/_2$ Liter,
Alkohol	$^1/_2$ Liter,
Collodionwolle . . .	4 g.

Man lässt die Schicht vollständig trocken werden, was gewöhnlich zwei Stunden dauert, ohne die Glasplatte ins Wasser zu tauchen. Andererseits weicht man 100 g Gelatine in $^3/_4$ Liter Wasser (750 ccm) auf und nach Verlauf von einer Stunde erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade auf 40 Grad C.

In 250 ccm warmem Wasser löst man $1^1/_2$ g Chromalaun und giesst diese Lösung langsam in die aufgelöste Gelatine, unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab. Man filtrirt dann das Ganze durch sehr feinen Mousselin in eine Schaale von Zink, die selbst wieder in lauwarmem Wasser steht. Man vertreibt die Blasen mit einem Papierstreifen, den man ein oder zweimal über die Oberfläche der Flüssigkeit zieht.

Das Bild vom einfachen Uebertragungsprocess[1]) (und ebenso die vom doppelten Uebertragungsprocess, welches wir später beschreiben werden), wird, mit der Bildseite unten, auf dieses Bad gelegt, gerade so, wie wenn man Albuminpapier auf dem Silberbad sensibilisirt. Man nimmt es nach Verlauf von einer Minute weg, legt es dann auf das collodionirte Glas,[2]) die gelatinirte Seite auf das Collodion. Man Man bedeckt es mit der Kautschukleinwand, entfernt mit dem Quetscher die überflüssige Lösung und lässt es dann trocken werden. Das trockene Bild löst man mit einem Federmesser ab. Es ist sehr glänzend und gewinnt dadurch an Kraft und Tiefe. — Matte Bilder werden jedoch in der Regel vorgezogen

1) Nicht auf Carton geklebt, aber retouchirt, ohne gewachst zu sein.

2) Dies muss leicht bis zur Handwärme erwärmt werden, wenn es gut gelingen soll.

VIERUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

ALLGEMEINE ÜBERSICHT ÜBER DEN DOPPELTEN ÜBERTRAGUNGSPROCESS.

Der doppelte Uebertragungsprocess hat den Zweck, Pigmentbilder nach gewöhnlichen Negativen in richtiger Stellung zu erhalten, d. h. keine verkehrten, wie beim einfachen Uebertragungsprocess.

Beim doppelten Uebertragungsprocess wird das Pigmentbild zunächst auf eine provisorische Unterlage gebracht, daselbst entwickelt (hierbei erscheint das Bild verkehrt), und von dieser provisorischen Unterlage weg auf eine definitive Unterlage übertragen (bei dieser nochmaligen Uebertragung wird das Bild wieder in die richtige Lage gebracht). Der Process gelingt nur in dem Falle, wenn das Pigmentbild an der provisorischen Unterlage nur insoweit adhärirt, dass es während der Entwickelung festhaftet. Die Oberfläche der definitiven Unterlage muss jedoch fester am Pigmentbilde adhäriren als die provisorische, wodurch das schliessliche Festhaften des Pigmentbildes an der definitiven Unterlage endgültig herbeigeführt wird.

Diese Operationen sind schwieriger auszuführen als die bei der einfachen Uebertragung und hängen von gewissen Kunstgriffen ab.

Beim doppelten Uebertragungsprocess kommen folgende Operationen in Betracht:

1. das Sensibilisiren und Copiren des Pigmentpapieres; dieses wird ganz in derselben Weise ausgeführt, wie für den einfachen Uebertragungsprocess (s. Capitel 47 und 368).
2. das Uebertragen des belichteten Pigmentbildes auf die provisorische Unterlage oder den „temporären Support“, welche von verschiedener Beschaffenheit sein kann, nämlich
   a) eigenartig präparirtes Papier, sogen. Entwickelungspapier“ oder „provisorisches Uebertragungspapier“,
   b) Spiegel- oder Opalglas,
   c) Ebonit, Celluloïd, Zinkblech oder emaillirtes Eisenblech.

3. das Entwickeln und Waschen der Pigmentbilder, welches ganz analog wie beim einfachen Uebertragungsprocess (s. Capitel 51) vorgenommen wird.
4. das Uebertragen des auf der provisorischen Unterlage entwickelten Pigmentbildes auf die definitive Unterlage. Diese definitive Unterlage oder „definitiver Support“ kann verschieden sein, nämlich
   a) Papier, definitives Uebertragungspapier,
   b) Glas, Elfenbein, Holz, Metall oder diverse andere Unterlagen.

Wir wollen zuerst den doppelten Uebertragungsprocess auf Papier beschreiben.

FÜNFUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

DER DOPPELTE ÜBERTRAGUNGSPROCESS AUF PAPIER.

Sollen Pigmentbilder auf Papier mittels des doppelten Uebertragungsprocesses hergestellt werden, so entwickelt man das Pigmentbild zunächst auf einer „provisorischen Unterlage“, welche man auch „Entwickelungs-Unterlage“ nennt. Dieselbe kann (wie bereits erwähnt), entweder

I. „mittels Entwickelungspapier“ (flexible support) oder
II. mittels Glas oder
III. mittels Ebonit, Celluloïd, Zinkblech, emaillirtem Eisenblech etc.

vorgenommen werden. Die doppelte Uebertragung mittels Entwickelungspapier liefert matte Pigmentbilder, jene mittels Spiegelglas, Ebonit etc. aber glänzende Bilder, sobald nicht absichtlich die Oberfläche der letzteren mattirt wurde.

I. Doppelte Uebertragung auf Papier mittels Entwickelungspapier.

Zunächst wird beim doppelten Uebertragungsprocess das Pigmentpapier in genau derselben Weise sensibilisirt, copirt und auf die provisorische Unterlage, das Entwickelungspapier, übertragen, wie wir dies beim einfachen Uebertragungsprocess (s. Seite 50 und 393) beschrieben haben.

Das Entwickelungspapier wird in kaltes Wasser getaucht, bis es sich flach legt (ca. 1—2 Minuten), dann das copirte Pigmentpapier eingetaucht, Schicht mit Schicht zusammengelegt und unter Vermeidung von Luftblasen herausgenommen, auf eine Glas- oder Zinkplatte gelegt und nach Bedecken mit Kautschukleinwand mittels des Quetschers angequetscht. Dann nimmt man einen gut ausgedrückten Schwamm, fährt über die Ränder der Bilder, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Nachher werden die beiden Papiere $^1/_4$ Stunde lang zwischen Fliesspapier gelegt oder aufgehängt.

Dann folgt die Entwickelung in Wasser von ca. 40 Grad C., genau so, wie im Capitel 51 beim einfachen Uebertragungsprocess beschrieben wurde.

Die zweite Uebertragung, vom Entwickelungspapier auf die definitive Unterlage, wird, je nach der Natur des Entwickelungspapieres — welches entweder mit Kautschukpräparation oder unlöslichen Gelatine-Harzschichten überzogen ist — in verschiedener Weise vorgenommen.

A. Doppelte Uebertragung mittels Kautschukpapier.

Die doppelte Uebertragung mittels Kautschukpapier ist die ältere bereits von Swan (s. S. 322) angegebene Variante des doppelten Uebertragungsprocesses. Hierbei wird das Pigmentpapier an ein mit ziemlich dicker Kautschukschicht überzogenes Papier („Kautschukpapier“ als provisorische Unterlage oder Entwickelungspapier) angepresst (übertragen), entwickelt und getrocknet, dann ein befeuchtetes gelatinirtes Papier angepresst, getrocknet und der Kautschuk von der provisorischen Unterlage mittels Benzin erweicht. Es trennt sich das Bild von der provisorischen Unterlage (dem Kautschuk-Entwickelungspapier) und bleibt an der zweiten definitiven Unterlage haften.

Franz Hanfstängl in München sowie Braun in Dornach arbeiten in ihren berühmten Instituten für ihren Gemälde-Kunstverlag mittels des Kautschukpapieres, und in der That gelingen diese Operationen sehr sicher.

Das Kautschuk-Entwickelungspapier wird von Hanfstängl seit dem Jahre 1894 in den Handel gebracht. Allerdings macht die Klebrigkeit der reichlich auf das Papier aufgetragenen Kautschukschicht[1]) grosse Schwierigkeiten beim Versenden desselben in Rollen; jedoch besiegte Hanfstängl diese Schwierigkeiten dadurch, dass er die klebrige Kautschukfläche des Papieres mit einer Schicht von Dextringummi überzog, welche nach dem Trocknen nicht klebt und das Zusammenkleben des gerollten Kautschukpapieres hindert. Beim Einweichen desselben in Wasser wird

1) Zur Herstellung von Kautschukpapier übergiesst man Papier in der Weise mit Kautschuk, dass über die Oberfläche der in einem schmalen Troge befindlichen dicken Kautschuklösung das Papier mittels Rollen gezogen wird, in ähnlicher Weise, wie Pigmentpapier im Maschinenbetrieb präparirt wird. Die Kautschuklösung muss dick syrupartig sein; solche dicke Lösungen erhält man durch Auflösen des im Handel vorkommenden teigartigen Kautschuks in Benzin, oder langsamer durch Lösen von nicht vulkanisirtem zerschnittenen Kautschuk in Benzin (mehrere Tage). Beim Arbeiten im Kleinen giesst man die Kautschuklösung in eine flache Tasse und legt einen Bogen Papier blasenfrei auf, hebt ab und hängt zum Trocknen auf, oder man giesst den Kautschuk auf das auf ein Brett gespannte Papier wie Collodion auf. Ott empfiehlt (Phot. Corresp. 1879. S. 68) eine Lösung von 4 Theilen Kautschuk und $^1/_2$ Theil Dammargummi in 75 Theilen reinen Benzol gelöst, wovon ca. 300 g auf einen Bogen Papier von 4 m Länge und 80 cm Breite kommen.

die Dextrinschicht rasch gelöst, so dass die Kautschukschicht wieder bloss gelegt wird, an welcher das zu entwickelnde Pigmentbild zu haften hat.

Für die Ausführung der Operationen bei der doppelten Uebertragung mittels Kautschukpapieres folgen wir am besten der Hanfstängl'schen Anweisung, welche er für seine vortrefflichen Handelssorten seiner Uebertragungs- und Pigmentpapiere gibt:

Erste Uebertragung. Nachdem das Pigmentpapier dem Copirrahmen entnommen ist, schneidet man ein auf allen Seiten etwas überstehendes Stück Kautschukpapier, bringt die Pigmentcopie und das Kautschukblatt in kaltes Wasser, bis sich beide selbst platt strecken, sodann werden die Stücke, Schicht zu Schicht, aufeinander gelegt und auf einer Glasplatte mit dem Quetscher zusammengepresst. Die zusammenklebenden Blätter lässt man zwischen Papier 15—20 Minuten lang liegen, um sie dann in warmes Wasser zu 35—40 Grad C. zu bringen. Hier löst sich sofort die Pigment- bezw. Bildschicht vom Papier und bleibt, wenn das letztere vorsichtig abgezogen wird, auf dem Kautschukpapier haften. Bei zu langem Verweilen dieses Uebertrages bilden sich Blasen auf der Schicht, die namentlich bei den farbigen Pigmenten nicht mehr zu beseitigen sind. Nach dieser ersten Uebertragung schreitet man sofort zur Entwickelung.

Zweite Uebertragung. Man lässt das so auf Kautschukpapier stehende, noch nicht sichtbare Bild unter gleicher Wassertemperatur — also 35—40 Grad C. — und unter Bewegung so lange schwimmen, bis die überschüssige Farbe sich ausgewaschen hat; dies ist erkennbar, wenn das vom Papier ablaufende Wasser keine Farbstoffe mehr enthält. Man kann nun das Copirresultat beurtheilen und zu tiefe Stellen durch leichtes Ueberwaschen mit einem feinen Haarpinsel durchsichtiger machen. Die somit entwickelte aber verkehrt stehende Copie wird in kaltes Wasser gebracht und darin 5—10 Minuten belassen; dann wird sie herausgenommen und an Klammern zum langsamen Trocknen aufgehängt. Um eine grössere Härtung des Pigmentbildes zu erzielen, empfiehlt es sich, den Abdruck vor dem Trocknen in eine 5proc. Alaunlösung zu tauchen. Nachdem diese Copie trocken, wird sie nochmals in kaltem Wasser zum Strecken gebracht und dann auf eine Glasplatte gelegt; vorher hat man auch das sogen. doppelte Uebertragungspapier, welches mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen ist, in warmes Wasser (45—50 Grad) gegeben, bis die Gelatine sich erweichte und schleimig anfühlt. Man bringt nun die erweichte Gelatineschicht mit dem auf der Glasplatte liegenden, noch auf Kautschukpapier stehenden Bilde zusammen, wie früher bei der Kautschukübertragung, und streift die

Blätter mit dem Quetscher aus. Luftblasen sind sorgsam zu vermeiden. Das Aufhängen zum Trocknen kann dann sofort erfolgen.

Das fertige Bild. Wenn das Blatt völlig trocken ist, wird die Rückseite der Kautschukschicht mit Benzin durch einen Schwamm getränkt, was zur Folge hat, dass das Kautschukblatt nach 5 Minuten vollständig von der nunmehr auf dem Gelatinepapier haftenden Bildfläche abgezogen werden kann.[1]) Der Kohledruck erscheint dann in mattem Glanze zum Aufziehen bereit; sollten sich Kautschukreste auf der Bildfläche zeigen, so sind diese vorsichtig durch ein mit Benzin befeuchtetes Läppchen zu entfernen. Als Klebestoff zum Aufziehen auf Carton empfiehlt sich am besten eine dünne Gummilösung. Das Satiniren der aufgezogenen Drucke darf nur auf kaltem Wege geschehen.

B. Uebersicht über den doppelten Uebertragungsprocess mittels Gelatine-Harzpapier.

Sehr verbreitet ist die Anwendung eines Entwicklungspapieres (provisorische Unterlage für die doppelte Uebertragung), welches mit einer Schicht von unlöslicher Gelatine und Harz überzogen ist. Diese Art von Entwickelungspapier bringt die Londoner Autotype-Comp. in sehr guter Qualität seit vielen Jahren in den Handel und es findet, wegen der leichteren Art der Versendung, sich viel häufiger im Handel als Kautschukpapier (vergl. S. 409).

J. R. Sawyer liess sich den „flexible temporary Support“ im October 1874 patentiren und führte diese Art von biegsamer provisorischer Unterlage (Entwickelungspapier), welche aus einem mit unlöslich gemachter Chromalaun-Gelatine und dann alkalischem Schellackfirniss überzogenen Papiere bestand, ein; dasselbe wurde satinirt, mit einer Wachspaste eingerieben und dann als Entwickelungspapier verwendet. Das darauf entwickelte Pigmentbild wurde dann mit einem in warmem Wasser klebrig gemachten gelatinirten Papiere zusammengepresst, wobei die Gelatineschicht an dem Pigmentbilde festklebte und sich von dem Entwickelungspapier leicht trennen liess, weil die gewachste und mit Harz überzogene Schicht des letzteren dem Pigmente weniger Halt gewährt, als das klebrig gemachte, dann getrocknete Gelatinepapier der definitiven Unterlage.

Für kleineren Betrieb ist es am vortheilhaftesten, sich des käuflichen Entwickelungspapieres der Autotype Comp. zu bedienen (falls man nicht das Kautschukpapier bevorzugt). Dieses Uebertragungspapier

---

1) Das Benzin erweicht frische Kautschukschichten rasch und löst sie bald auf. Alte, bereits gelblich gewordene Kautschukschichten bieten der Auflösung durch Benzin Schwierigkeiten dar.

trägt nach Sawyer's System eine Schicht von unlöslicher Chromalaun-Gelatine, ist dann mit Schellack-Boraxfirniss überzogen, satinirt und mit Harz und Wachs eingerieben. Die käuflichen frischen Papiere kann man ohne weiteres als Entwickelungspapier verwenden. Aeltere oder bereits einmal gebrauchte Entwickelungspapiere (flexible support) reibt man (mittels Flanell) mit einer der folgenden Lösungen ein:

A.[1])			B.	
Terpentinöl . .	75 Thl.	oder:	Terpentinöl	100 Thl.
Gelbes Wachs . .	2 „		Gelbes Wachs . . .	2 „
Burgunder Harz .	3 „		Colophonium . . .	2 „

Man schmilzt das Wachs, fügt das Harz und dann das Terpentinöl hinzu.

Eine ähnliche Wachslösung wird von der Autotype Comp. verwendet und in den Handel gebracht. Auch Lösungen von Wachs in Benzin[2]) oder Aether[3]) oder Stearin[4]) sind zu diesem Zwecke verwendbar.

Auf derartigen Papieren werden die Pigmentbilder mit Hilfe von Wasser aufgequetscht, in warmem Wasser entwickelt und dann auf die definitive Unterlage übertragen, wie auf S. 415 genauer beschrieben ist.

Herstellung und Verwendung des Entwickelungspapieres, welches bei dem doppelten Uebertragungsprocess als provisorische Unterlage dient.

Das mit Schellack präparirte einfache Uebertragungspapier (s. S. 392) kann als Entwickelungspapier, welches beim Uebertragungsprocess als provisorische Unterlage dient, benutzt werden, wenn man es mit Wachspaste abreibt.

In der Regel benutzt man Papier, welches zuvor mit einer unlöslichen Chromalaun-Gelatineschicht überzogen und dann mit einer Schellack-Borax- oder Schellack-Ammoniaklösung (s. S. 392) überzogen ist.

Oder man überzieht das auf Seite 415 beschriebene Doppel-Uebertragungspapier mit Schellacklösung, trocknet und reibt es mit einer Auflösung von 15 g gelben Wachs in 1 Liter Benzin gut ab, damit sich das Bild später gut ablösen lässt (Liesegang).

---

1) Angegeben von Sawyer.

2) Lamy benutzt eine in der Wärme hergestellte und filtrirte Lösung von 1 Th. gelbem Wachs in 100 Thl. Benzin, womit ein Stück Flanell getränkt und auf die Schichtseite des Entwickelungspapieres aufgerieben wird. Man polirt die Schicht nachher mit einem trockenen Flanell nach (Lamy, Nouvelle Instruction pour l'emploi du papier au charbon 1881, S. 79).

3) Verwendet man anstatt des Terpentinöls für obige Wachslösungen Aether als Lösungsmittel, so trocknet die Schicht rascher, was für dringliche Arbeiten von Vortheil sein kann (E. J. Wall, Carbon printing 1894, S. 54).

4) Vidal benutzt für Zwecke der Doppelübertragung mattgeätztes Glas, welches mit einer Lösung von 5 Thl. Stearin in 100 Thl. Alkohol sehr dünn eingerieben ist, als provisorische Unterlage während der Entwickelung (Vidal, Photogr. au charbon 1877, S. 14).

Monckhoven überzieht Papier mit Schellack und Borax (so wie für einfaches Uebertragungspapier) und legt das einfache Uebertragungspapier platt auf einen Tisch und befestigt die Ränder mit Heftstiften. — Man macht eine Lösung von

Benzin	20 ccm,
Wachs	$1^1/_2$ g,
Dammarharz	2 g,
Fichtenharz	1 „

Dann nimmt man davon auf ein Stück Flanell und reibt es auf das Uebertragungspapier, worauf man mit einem Stück trockenem Flanell polirt. Das Papier erhält so einen gewissen Glanz, um so grösser, je mehr man Firniss genommen hat. Das Papier dient als Entwickelungspapier. Die Rückseite ist matt und die andere glänzend, das ist die Seite, welche das provisorische Bild aufnehmen wird. Die provisorische Unterlage kann mehrere Male nacheinander benuzt werden, jedoch unter der Bedingung, dass, wenn man sich ihrer bedient hat und sie sehr trocken ist, man sie platt auf einen Tisch legt, die Rückseite unten, und sie mit einem Flanelllappen reibt, welcher ein wenig mit folgender verdünnten Auflösung befeuchtet ist:

Benzin	100 g,
Wachs	$1^1/_2$ g,
Dammar	2 g,
Harz	1 g.

Man muss leicht reiben, um dem Papier seinen ursprünglichen Glanz wieder zu geben und verwendet es bald danach.

A. Fisch[1]) präparirt dünnes Papier mit einer Lösung von 5 oder 10 Proc. Gelatine in Wasser,[2]) trocknet und übergiesst mit einem Firniss von 5 Liter Wasser, 500 g weissem Schellack, 120 g Borax und 30 g Soda. Nach dem Trocknen werden die Blätter mit einer Lösung von 40 g Colophonium, 10 g gelbem Wachs und 1 Liter Terpentingeist eingerieben (mittels damit benetztem Flanell). Vidal[3]) verwendet gewöhnliches einfaches Albuminpapier als Entwickelungspapier, welches er durch Eintauchen in Alkohol oder Erwärmen auf circa 80 Grad C. coagulirt und dann in einer filtrirten Lösung von 2 g Fichtenharz, 15 g Stearin, 100 ccm Alkohol (warm gelöst) taucht, es sofort herauszieht, zum Trocknen aufhängt und dann mit Baumwolle an der Schichtseite reibt und polirt. Das darauf entwickelte Pigmentbild lässt sich trocken mittels gelatinirtem Doppelübertragungspapiere abziehen.

Marion[4]) verwandte aber Albuminpapier als Doppelübertragungspapier, indem er das auf irgend einer provisorischen Unterlage entwickelte Pigmentbild nach dem Waschen mit Albuminpapier, das auf der Rückseite gefeuchtet ist, zusammenpresste, dann heissen Wasserdämpfen aussetze, um die Albuminschicht unlöslich zu machen. Obwohl das Albuminpapier mehrmals für Pigmentdruck empfohlen wurde[5]), hat es sich dennoch nicht eingebürgert, weil es keine besonderen Vortheile gewährt.

---

1) A. Fisch, La Photographie au charbon. Paris 1894. S. 40.

2) Zusatz von Chromalaun ist vortheilhaft.

3) Bull. Soc. franç. 1871. S. 181. Vidal, Traité pratique de photogr. au charbon. Paris 1877. S. 12.

4) Bull. Soc. franç. 1868. S. 97.

5) Marion, Phot. Arch. Bd. 11, S. 108. Jeanrenaud, ibid. S. 34. Davies, Phot. News, 1875. S. 438, 486 und 490. Vergl. übrigens Johnson, „History of Carbon printing“ Phot. News. 1875. S. 405. Monckhoven ibid. S. 418. Nach Waldack, Phot. News. 1877. S. 105, coagulirt Hitze (trockene und feuchte) und

Vidal,[1]) Lamy[2]) u. A. verwendeten auch reines Harzpapier. Der Letztere tränkte Papier mit einer Lösung von 100 ccm Methylalkohol und 12 g Schellack und trocknete; dasselbe wurde als Entwickelungspapier (als provisorische Unterlage) verwendet, wie gewöhnlich entwickelt, getrocknet, mit Doppelübertragungspapier zusammengequetscht, nach dem Trocknen gerollt und eine Stunde lang in Methylalkohol gesteckt, wonach man beide Papiere trennt und das Bild am Doppelübertragungpapier findet. Diese Methode kam ganz ausser Gebrauch.

Herstellung und Verwendung des Uebertragungspapieres (Doppeltransportpapier), welches beim doppelten Uebertragungsprocess als definitive Unterlage dient.

Während das Entwickelungs- oder das einfache Uebertragungspapier mit unlöslichen Schichten überzogen sind, welche dem warmen Wasser Widerstand leisten, werden die doppelten Uebertragungspapiere (Doppeltransportpapiere) mit theilweise löslichen Gelatineschichten überzogen; die letzteren müssen ihre Löslichkeit insoweit behalten, dass sie in warmem Wasser klebrig werden und demzufolge beim Anpressen an das Pigmentbild (das sich auf der provisorischen Unterlage befindet) dasselbe gewissermassen festleimen. Werden die Papiere trocken, so adhärirt das Pigmentbild an der klebrig gewesenen Gelatineschicht und lösen sich von dem mit Wachs bestrichenen provisorischen Entwickelungspapier ab, indem jenes Papier, welches die grössere Adhäsion an das Pigmentbild hat, dasselbe von dem anderen abhebt.

Das doppelte Uebertragungspapier, welches die definitive, permanente Unterlage beim Pigment-Doppelübertragungsprocess bildet, wird folgendermassen hergestellt: Man überzieht Papier mit Gelatine, welcher man in der Regel etwas Barytweiss (eventuell noch andere Farben) zusetzt; die Gelatineschicht muss wenigstens partiell in warmem Wasser löslich sein, somit darf man nur eine geringe Menge Alaun oder Chromalaun beimengen oder man wird in 2procentiger Alaunlösung baden, damit die Schicht wohl etwas gehärtet, aber nicht ganz unlöslich wird. Ist einmal die doppelte Uebertragung auf der definitiven Unterlage erfolgt, dann kann man hinterher jederzeit noch mittels Alaun oder Chromalaun härten.

Liesegang[3]) stellt das Doppeltransportpapier folgendermassen her:

190 g Barytweiss, teigförmig, mit 160 g Glycerin auf Farbstein abreiben, 2 g Ultramarin, $1^1/_2$ g Carminlack zureiben.

Alkohol das trockene Albumin sehr unvollständig, ungenügend für Kohle-Transportpapier. Silbernitrat coagulirt wohl völlig, sei aber unpraktisch. Besser sind Cadmiumsalze. Ueber Pigmentdruck auf Eiweisspapier vergl. Vogel, Lehrbuch d. Photogr. 1874. S. 108.

1) Vidal, Traité practique de photogr. au charbon. 1877. S. 13. Vidal verwendete transparentes „Papier végétal“ und tränkte es mit einer Lösung von ungeweichtem Schellack in Alkohol (1 : 10) durch Eintauchen während 10 Minuten, wonach man zum Trocknen aufhängt.

2) Lamy, Nouvelle Instruction pour l'emploi du papier au charbon 1881. S. 219.

3) Liesegang, Der Kohledruck. 10. Aufl. S. 40.

500 g Gelatine in 5 Liter Wasser lösen, hiervon 100 g mit dem Baryt mischen, dann mit dem Rest. Schliesslich 8 g Chromalaun in Warmwasser lösen und tropfenweise zusetzen.

Man löst 10 g Gelatine in 100 ccm Wasser und fügt 1 bis 2 g Glycerin hinzu. Kurz vor dem Gebrauch tropft man unter stetem Umrühren der Masse 10 ccm gesättigter Auflösung von Chromalaun in Wasser hinein. Man darf die Lösung nicht in einem Strahl hineingiessen, denn es würde sich dann unlösliche Gelatine ausscheiden. Durch Vermischung der Gelatine mit unlöslichen weissen und farbigen Substanzen wird ein Papier mit feinerer Oberfläche erhalten. In diesem Falle ist zunächst das Glycerin auf dem Farbstein mit 4 g Barytweiss und kleinen Mengen Indigoblau, Ultramarin und Carminlack oder anderen Farben gut zu verreiben, und alsdann nochmals mit einem Theil der warmen Gelatinelösung innig zu vermischen, bevor man die Farbmischung der Gelatine zusetzt, was unter Umrühren der letzteren und in kleinen Portionen geschehen muss, damit die Farbe sich nicht ausscheidet. Die Chromalaunlösung wird zuletzt zugesetzt, und zwar erst kurz vor dem Gebrauch. Man filtrirt die Mischung durch Gazestoff.

Ott empfiehlt ein Gemisch von 10000 Thl. Wasser, 1000 Thl. Gelatine, 300 Thl. Alaun, 300 Thl. schwefelsaurer Baryt und 50 Thl. Glycerin (Dingler's Polytechn. Journal. Bd. 2, S, 69. Phot. Corresp. 1879. S. 68.)

Das Ueberziehen des Papieres geschieht in eben derselben Weise, wie bei der Bereitung des Kohlepapieres.

Anstatt des Rohpapieres kann das für den lithographischen Farbendruck mit unlöslicher Schicht bereitete Kreidepapier verwendet werden, nachdem es in oben angegebener Weise gelatinirt worden. Solches Papier wird unter dem Namen: Emailletransportpapier in den Handel gebracht; es eignet sich vorzüglich zum Uebertragen kleinerer Bilder, da es spiegelglatt und ohne Korn ist.

Das Transportpapier kann mit lithographischem Vordruck, Medaillonverzierungen, oder für Landschaften mit vorgedruckten Wolken, selbst mit farbigem Unterdruck versehen sein.

Das frisch präparirte Papier braucht beim Einweichen zum Transport geringere Wärme als älteres.

C. Manipulationen bei der Ausführung des doppelten Uebertragungsprocesses mittels Gelatine-Harzpapier oder dem Sawyer'schen Doppeltransportpapier der Autotype Company.

Die Autotype Comp. (s. S. 324) in London brachte zuerst Doppeltransportpapier (nach Sawyer) in den Handel und der für derartiges Papier der Autotype Comp. passende Arbeitsgang ist charakteristisch für den ganzen Process. Wir folgen deshalb im Nachstehenden der Sawyerschen Beschreibung.[1])

1. Das Verfahren der doppelten Uebertragung.

Es ist dargethan worden, dass das Verfahren der doppelten Uebertragung sich darin von dem des einfachen unterscheidet, dass bei dem ersteren das Bild zuerst auf eine nur zeitweilige Unterlage gebracht,

1) Sawyer, The A B C Guide to the making of Autotype prints in permanent pigments (The Autotype Company, London). 1893.

auf dieser die Entwickelung des unsichtbaren Bildes vorgenommen und dann erst das Bild von der zeitweiligen auf die endgiltige Unterlage übertragen wird.

Für dies Verfahren sind ausser den Hilfsmitteln, welche man zum Verfahren der einfachen Uebertragung gebraucht, noch erforderlich: Blätter von Sawyer's Temporary-Supportpapier von etwas grösseren Dimensionen als die darauf zu entwickelnden Bilder, eine Flasche Wachslösung und zwei Baumwoll-Flanell-Lappen.

2. Die Entwickelung auf Sawyer's Entwickelungspapier (provisorische Unterlage oder „temporary support").

Das Papier, dessen Herstellung auf S. 412 beschrieben wurde, muss in Blätter zerschnitten werden, die ein wenig grösser als die Bilder sind, welche darauf untergebracht werden sollen. Jedes Mal, wenn man solche Blätter verwenden will, hat man sie in folgender Weise mittels der Wachslösung (S. 412) zu behandeln: Man giesst einige Tropfen der Lösung auf die Oberseite des Uebertragungspapieres und überreibt dieselbe mit einem Flanelllappen. Dieses Blatt wird dann bei Seite gelegt und auf diese Art werden etwa ein halbes Dutzend Blätter behandelt. Darauf nimmt man das erste Blatt wieder zur Hand und polirt es mit einem anderen Flanelllappen, indem man dabei in kreisförmiger Bewegung leicht über das Blatt hinfährt und Strichbildung sorgfältig zu vermeiden sucht; aufs neue wird nun das Blatt fortgelegt, damit das Lösungsmittel vollständig verdunsten kann. Es ist geboten, diese Behandlung des Uebertragungspapieres einige Stunden vor seiner voraussichtlichen Benutzung vorzunehmen, noch besser ist es jedoch, am Tage vorher die Blätter so zu präpariren.

Die unter der Matrize belichteten Pigmentbilder werden nun genau in derselben Weise, wie es beim einfachen Uebertragungsverfahren geschieht, auf die Stücke gewachsten Uebertragungspapieres gebracht. Das Pigment- und Uebertragungspapier werden in kaltes Wasser gelegt und sobald das erstere anfängt, sich gerade zu legen, wird es unter Wasser mit der Oberseite des Uebertragungspapieres in Berührung gebracht; beide werden dann zusammen aus dem Wasser genommen und mittels des Quetschers überrieben.

Darauf folgt das Entwickeln und Fixiren genau so wie beim einfachen Uebertragungsverfahren. Man beobachtet, dass diese provisorische Unterlage viel mehr Flecken von Bichromatsalz aufweist, als das einfache Uebertragungspapier, weshalb man diese Bilder so lange in der Alaunlösung liegen lassen muss, bis diese Flecken völlig verschwunden sind.

Um die Bilder dann vollständig fertig zu machen, hat man sie nur noch zum Schluss in reinem Wasser abzuwaschen; dann kann man sie entweder sofort übertragen oder zum Trocknen aufhängen, um erst später die Uebertragung vorzunehmen.

Der Unterschied im Aussehen der Bilder, welche noch nass übertragen sind und solcher, welche man mittels vorher getrockneter Blätter erzielt hat, ist nur gering; man hält dafür, dass die letzteren schärfere Bilder liefern in Folge der Contraction der Gelatine beim ersten Trocknen, ausserdem vollzieht sich das Verfahren etwas leichter, als bei Anwendung nasser Blätter.

3. Uebertragung des Bildes von der provisorischen auf die definitive Unterlage.

Wenn die Bilder so auf dem Entwickelungspapier entwickelt sind, so können sie auf die definitive Unterlage, auf der sie bleiben sollen, übertragen werden. Durch diese zweite Uebertragung wird die Umkehrung beseitigt, welche Bilder zeigen, die mittels solcher Negative erzeugt sind, welche in der gewöhnlichen Weise aufgenommen worden sind. Nach dieser Uebertragung zeigen die Bilder die Gegenstände in ihrer richtigen Lage. Ausserdem sichert übrigens diese zweite Uebertragung auch die vollständige Entfernung der Chromsalze, während das Bild noch auf der zeitweiligen Unterlage sich befindet.

An Utensilien und Chemikalien sind für diese zweite Uebertragung erforderlich: Zwei Wannen mit kaltem Wasser; Quetscher, eine Cuvette aus Porzellan oder anderem Material mit 2 proc. Alaunlösung; Blätter von Doppeltransportpapier.

Das Doppelübertragepapier muss in Stücke geschnitten werden, die etwas grösser als die Bilder, welche darauf übertragen werden sollen, jedoch kleiner sind als die provisorischen Unterlagen. Eine halbe Stunde vor der Benutzung der Blätter muss man sie in kaltes Wasser legen; doch kommt es nicht darauf an, dass diese Zeit genau innegehalten wird; wenn sie bis zu einer Stunde im Wasser bleiben, schadet es ihnen noch nicht.

Will man das Verfahren beginnen, so füllt man zunächst eine der Wannen mit heissem Wasser von etwa 50 Grad C., setzt dann die zweite Wanne rechts neben die erste, legt eine Spiegelplatte oder Zinkplatte horizontal auf zwei Stücke Holz, die man quer über die zweite Wanne gelegt hat; dann wird eins der Bilder in das heisse Wasser gebracht, zu gleicher Zeit auch ein Stück des Doppelübertragungspapieres von passender Grösse, das man aus dem kalten Wasser nimmt; nun bringt

man die Gelatineschicht des Doppelübertragungspapieres mit dem Bilde in Berührung unter sorgfältiger Vermeidung jeder Luftblase, holt dann das Ganze heraus und legt es auf die Spiegelplatte, so dass das Doppelübertragungspapier oben liegt, und fährt leicht mit dem Quetscher darüber hin, um absoluten Contact zwischen den beiden Flächen herzustellen. Nun kann man die Blätter zum Trocknen aufhängen, das bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden in Anspruch nimmt. Nach vollständigem Trocknen lässt die zeitweilige Unterlage das Bild fest eingebettet in der unlöslichen Gelatineschicht des Doppelübertragungspapieres zurück.

Das fertige Bild zeigt ein Aussehen, welches einem Silberdruck auf Albuminpapier ähnlich ist; ist die Uebertragung und die Entwickelung in der geeigneten Weise vorgenommen, so wird es jede Tonabstufung des Negativs befriedigend wiedergeben. In den meisten Fällen wird man das Bild rein und glänzend bekommen; sollten sich irgend welche matte Stellen zeigen, so braucht man, um dieselben zu beseitigen und das Bild gut zu machen, nur einige Tropfen Aether darauf zu giessen und mit einem Flanelllappen zu verreiben.

Das Entwickelungspapier kann man wiederholt benutzen; zu diesem Zweck wird sie derart wieder hergerichtet, dass man über die geglättete Oberseite etwas Wachslösung mittels eines Flanelllappens aufträgt und dann mit einem zweiten Lappen polirt; sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, kann man die Unterlage wieder verwenden.

4. Andere Methode der Doppelübertragung.

Bei gewissen mit Gelatine überzogenen Uebertragungspapieren der Autotype Comp. in London kann beim Doppelübertragungsprocess Alaun zu Hilfe genommen werden.[1]) Die Gelatine muss vor ihrer Anwendung theilweise unlöslich gemacht werden, und dies geschieht am besten, indem das Final support paper in einer schwachen Alaunlösung weicht. Es empfiehlt sich, die Alaunlösung (30 g Alaun in $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst) anzusetzen, ehe die Entwickelung beginnt und die erforderliche Anzahl von Doppelübertragpapier-Bogen — jeder etwas grösser nach jeder Seite hin als das belichtete Kohlepapier — in die Lösung zu legen, ehe man die Entwickelung vornimmt. Sie können dann ruhig darin bleiben, bis sie gebraucht werden. Ein Stück des mit Alaun behandelten Uebertragungspapieres wird dann mit einem, noch auf seiner interimistischen Unterlage befindlichen Druck in Contakt gebracht und mit dem Quetscher fest nach allen Richtungen darüber hin gerieben. Dann legt man das Ganze zum Trocknen bei Seite. Nach dem Trocknen kann es vorkommen, dass der Druck von der provisorischen Unterlage fast von selbst abfällt; ist dies jedoch nicht der Fall, so erfolgt das Ablösen in einfacher und sicherer Weise, wenn man die Spitze eines Federmessers zwischen die beiden Flächen einführt.

---

1) Eder's Jahrbuch f. 1891, S. 229. Talbot's Preisliste der Autotype Comp. in London über ihre Kohlepapiere, nebst kurzgefasster Gebrauchsanweisung. 1893.

II. Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwickelungsunterlage von Glas.

Wird beim doppelten Uebertragungsprocess als provisorische Unterlage für die Entwickelung polirtes Spiegelglas benutzt, so erhält man die brillantesten Bilder, welche eine glänzende Oberfläche und eine Feinheit und Tiefe besitzen, bezüglich welchen derartige Pigmentbilder sogar Albuminbilder übertreffen.

Benutzt man als provisorische Unterlage für die Entwickelung matt geätzte Gläser, so nimmt das darauf übertragene Pigmentbild eine zarte matte Oberfläche an. Dadurch kann man das Aussehen der Bilder variiren.

A. Wahl und Reinigung der Gläser zur ersten Uebertragung (provisorische Unterlage für die Entwickelung).

Man wendet gewöhnliche fehlerfreie Spiegelgläser von 3 bis 5 mm Dicke an. Jedoch ist polirtes Opalglas zur ersten Uebertragung und Entwickelung des Pigmentbildes vorzuziehen, weil die milchweisse Unterlage den Vortheil darbietet, dass man das Bild während der Entwickelung beobachten kann. Zart und matt geätzte Opalgläser zur Erlangung stumpfer Bilder bringt die Londoner Autotype Comp. unter dem Namen „extra smoothed pot opal“ in den Handel.

Man kann auf einer grossen Glasplatte mehrere Bilder auf einmal übertragen und entwickeln und dadurch Zeit ersparen.

Das Reinigen der Gläser erfolgt wie gewöhnlich, d. h. man polirt dieselben mittels eines Leinbauschens und Spiritus, oder event. mit Brillantine,[1]) Tripel oder Polirroth.[2]) Sehr unreine Gläser legt man in eine warme, starke Lösung von Soda oder eine schwächere Lösung von Aetznatron, worin die Gläser einige Stunden bleiben und hierauf gut abgespült und gereinigt werden. Dagegen brauchen gute Opalplatten, welche zu einer einmaligen Uebertragung gedient haben, nicht wieder gewaschen zu werden, sondern werden bloss neuerdings mit Wachs eingerieben und wieder verwendet. Die Manipulationen sind folgende:

B. Manipulationen bei der doppelten Uebertragung mittels Glas auf Papier.

Das Pigmentbild wird wie gewöhnlich copirt[3]), in nachstehender Weise auf Glas übertragen, entwickelt und dann auf die definitive Unterlage zum zweiten Male übertragen.

---

1) Brillantine ist ein in neuerer Zeit in den Handel gebrachtes röthliches Putzpulver, welches durch Brennen, Mahlen und Schlämmen von Bauxit (einem Mineral) hergestellt wird.

2) Vergl. Reinigung der Gläser zum nassen Collodionverfahren dieses „Handbuch“, Bd. II, ferner Ergänzungsband zu Eder's „Handbuch d. Photogr.“, S. 125.

3) Hochglanzbilder können etwas kräftiger copirt werden, als solche mit stumpfer Bildfläche.

1. Uebertragung mittels gewachster Glasplatten.

Wenn das Pigmentbild auf Glas provisorisch übertragen werden soll, so muss man das letztere mit Wachs einreiben, damit die spätere Ablösung von der provisorischen Unterlage auf die definitive ermöglicht wird. Es genügt das blosse Abreiben mit Wachslösung (s. S. 412), oder man kann die Glasplatte noch überdies mit Collodion überziehen und dann erst das Pigmentbild übertragen (s. S. 423).

Wir wollen hier zuerst die einfachere Methode, welche auch Sawyer[1]) und die Autotype Comp. empfehlen, zunächst beschreiben.

Das erste, was man zu thun hat, ist, die Opalplatten mit der Wachslösung zu behandeln. Dazu muss man sie zunächst völlig reinigen und gehörig trocken machen, dann giesst man auf sie einige Tropfen der Wachslösung (s. S. 412) und reibt dieselben mittels eines Flanelllappens sorgfältig über die ganze Oberfläche der Platte, welche dann aufrecht aufgestellt wird. Auf diese Art behandelt man dann auch die zweite, dritte u. s. w. Platte, etwa bis zu einem halben Dutzend. Darauf nimmt man die erste Platte wieder zur Hand und reibt sie mit einem andern Flanelllappen vollständig über, indem man eine leicht polirende Bewegung dabei ausführt. Diese ganze vorbeschriebene Operation führt man am besten einige Zeit vor der vorgesehenen Benutzung der Platten aus, da es geboten erscheint, so gewachste Platten vorräthig zu haben.

Man legt eine der Opalplatten auf eine horizontale Unterlage, ferner wird das copirte Pigmentpapier, wie oben angegeben, in kaltes Wasser gelegt; darauf, sobald es anfängt, sich gerade zu legen,[2]) etwas kaltes Wasser auf die Opalplatte gegossen, dann das Pigmentpapier mit möglichst viel Wasser aus der Wanne genommen und auf die Opalplatte gelegt, schwimmend in die richtige Lage gebracht und mittels des Quetschers dicht angepresst,[3]) worauf man die Platte eine halbe Stunde lang zwischen Fliesspapier liegen lässt.

Beabsichtigt man, mehrere kleine Bilder auf einer grossen Platte unterzubringen und zu entwickeln, so bringt man die betreffenden Bilder, welche auf die Platte kommen sollen, in das kalte Wasser, jedoch nicht sämmtlich gleichzeitig, sondern die einzelnen immer einige Secunden nacheinander. Sobald das erste Bild fertig ist, nimmt man es aus dem Wasser und legt es in der vorhin beschriebenen Weise auf die Platte, worauf man der Reihe nach mit den übrigen Bildern ebenso ver-

---

1) Sawyer, The „A B C“ guide of the making of autotype prints. 1893. S. 51.

2) Man vermeide Luftblasen, s. Seite 425.

3) Man muss Luftblasen sorgfältig vermeiden. Dem Anfänger gelingt dies vielleicht besser, wenn man in der auf S. 425 angegebenen Weise das Pigmentpapier unter Wasser auf das Glas auflegt.

fährt. Wenn sich dann alle in der richtigen Lage auf der Platte befinden, nimmt man ein Blatt von Sawyer's temporary support, das etwas grösser als die Platte ist, taucht dasselbe in Wasser und legt es darauf über die auf der Platte befindlichen Bilder, und zwar mit der geglätteten Seite nach oben; man führt dann den Quetscher darüber hin und bringt so die Bilder mit der Platte in Contact, so dass jede Verrückung der Bilder nun ausgeschlossen ist.

Die Entwickelung wird, nachdem die Platten eine halbe Stunde zwischen Fliesspapier gelegen haben, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt; das Opal erweist sich dabei als ein vorzügliches Material zur Unterlage für das Entwickeln, da man das Fortschreiten dieses Processes in einer überaus befriedigenden Weise verfolgen kann.

Man hat darauf zu achten, dass die Bilder im Wasser etwas heller erscheinen, als sie schliesslich aussehen sollen, da sie durch das Trocknen um einen oder zwei Schattentöne dunkler werden.

Gerade so wie bei der Herstellung von Pigmentdrucken auf Sawyer's temporary support hat man nach Beendigung des Entwickelns nur noch die Platte in kaltes Wasser einzutauchen, sie dann in die Alaunlösung zu bringen, darauf nach ein paar Minuten herauszunehmen und in kaltem Wasser abzuwaschen, worauf man die Uebertragung auf das Doppeltransportpapier entweder sofort vornimmt, oder aber, was mehr zu empfehlen ist, die Platten aufrecht aufstellt oder in einem Gestell unterbringt, damit die entwickelten Bilder erst trocknen können.

2. Uebertragung des entwickelten Bildes von einer provisorischen Opalunterlage auf das Doppeltransportpapier.

Die Uebertragung auf das Doppeltransportpapier erfolgt ziemlich auf dieselbe Art, wie es oben hinsichtlich der auf Sawyer's temporary support entwickelten Bilder angegeben ist. Die zur Verwendung bestimmten Blätter Doppeltransportpapier richtet man dazu zu, indem man sie eine halbe oder ganze Stunde in einer 2proc. Alaunlösung einweicht. Man nimmt dann eins der entwickelten Bilder — wenn es getrocknet ist, muss man es erst ein bis zwei Minuten in lauwarmes Wasser legen; ist es noch feucht, so braucht man es bloss in kaltes Wasser zu tauchen — und legt es auf eine Unterlage, und zwar so, dass sich viel Wasser auf seiner Oberseite befindet. Darauf bringt man ein Stück Doppeltransportpapier aus dem kalten Wasser in das heisse Wasser; legt es dann auf das Bild, wobei man sorgfältig Luftblasen vermeidet, und treibt mittels einiger leichter Striche mit dem Quetscher nach beiden Seiten das Wasser heraus, wodurch dann die beiden Oberflächen mit einander in Contact gelangen.

Es werden dann die Platten auf eine halbe Stunde in einem Gestell untergebracht, dann lässt man sie etwa zwölf Stunden lang zwischen Löschpapier liegen, wodurch sie ziemlich trocken werden und die Gefahr beseitigt wird, dass sie sich nur theilweise von dem Opal lösen. Zum Schluss stellt man sie in ein Gestell, das einem mässig warmen Luftstrom ausgesetzt ist, dann kann man sie nach kurzer Zeit von dem Opal trennen, und sie weisen nun eine zarte matte Oberfläche auf. Wird diese mit etwas Aether abgerieben, den man mittels Flanelllappens aufträgt, so werden dadurch auch die letzten Spuren der Wachslösung beseitigt und das Bild nimmt nun Retouche oder Farbe oder jede sonst nöthig erscheinende Bemalung ohne die geringste Schwierigkeit an.

Die Opalplatten darf man niemals abwaschen, nachdem sie mit der Wachslösung behandelt sind. Wenn ein Bild beim Entwickeln Schaden leidet, so thut man besser, ein Stück Doppeltransportpapier darauf gehen zu lassen, indem man das Bild überträgt, als dass man es abwäscht. Wenn die Opalplatten ein- oder zweimal mit der Wachslösung behandelt worden sind, so wird diese in die Poren des Glases eingedrungen sein und die Möglichkeit bieten, die Bilder leicht und rasch abzutrennen.

3. Uebertragung mittels collodionirter Glasplatten.

Wenn man Glasplatten in entsprechender Weise reinigt, vorpräparirt und mit einer Collodionschicht überzieht, so kann man das Pigmentbild auf derartige collodionirte Glasplatten übertragen, dann entwickeln und zum zweiten Male übertragen; es bleibt die Collodionhaut am Pigmentbilde hängen und zeigt die spiegelnde Fläche der polirten Glasplatte.

Die Manipulationen werden in folgender Weise vorgenommen: Die gereinigte Glasplatte wird mit Talk oder einer Lösung von gelbem Wachs in Benzin (1:150) mit Hilfe eines Flanelllappens eingerieben.[1]) Man nimmt einige Tropfen von dieser Wachslösung auf ein Stückchen Flanell und reibt solche in einmaliger kreisförmiger Bewegung auf die Glasplatte, indem man Acht gibt, nicht zu viel Wachslösung darauf zu bringen. Es ist gut, während man operirt, die Oberfläche des Glases schief gegen das Licht zu betrachten, um sich zu versichern, dass die ganze Platte überrieben ist. Es ist ganz wesentlich die Einwirkung des Athems auf das Glas zu vermeiden, da sich sonst das Bild später nicht vom Glase ablöst.

---

1) Statt des Einreibens mit Wachs kann man auch die polirte Glasplatte mit Talk (Federweiss) gut abreiben und dann collodioniren. Das Abreiben mit Talk hindert das Festkleben der Collodionschicht am Glase gleichfalls, falls die Glasplatten ganz fehlerfrei waren, während das Abreiben mit Wachs seinen Zweck auch dann erfüllt, wenn die Platten nicht vollkommen frei von Fehlern (Kratzern) waren.

Wenn die Bilder den Glanz von dem Glase selbst haben sollen, so muss man die mit Wachs abgeriebenen Gläser poliren. Aber wenn dieser Glanz denjenigen eines schönen Albuminpapieres nicht übertreffen soll, so kann man die gewachsten Gläser lassen wie sie sind, und sie mit Collodion übergiessen.

Das Poliren kann erst eine halbe Stunde nach dem Wachsen des Glases stattfinden. Man legt es platt auf, indem man jede Feuchtigkeit vermeidet und reibt dann mit Hilfe eines weissen geschmeidigen und trockenen Flanellstückes, so gross wie ein Taschentuch, leicht über das Wachs nach Art des Polirens. — Man muss von Zeit zu Zeit den Flanell umwenden und Falten vermeiden, die kleine Wollfäserchen erzeugen und die sich auf der Oberfläche des Glases mit Wachs vermischen würden. — Das Nämliche kommt vor, wenn man zu stark reibt. Dann ist das Glas, schief gegen das Licht betrachtet, eigentlich nicht polirt, sondern mit einer Menge Punkte bedeckt, welche später die Ablösung des Bildes verhindern.

Wenn die Gläser einfach gewachst sind, ohne polirt zu sein, so kann man nach Belieben zur folgenden Operation schreiten. Aber wenn die Gläser gewachst und polirt sind, so muss man vermeiden, dass sie staubig werden und sich derselben so schnell wie möglich bedienen.

4. Collodioniren des Glases.

Man benutzt ziemlich dünnes, beiläufig $^3/_4$ bis 1 proc. Collodion, womit man die Platten übergiesst, aufrecht richtet, den Ueberschuss unter Drehen der Platte abfliessen lässt und unter langsamer Bewegung der Platte (ähnlich wie beim nassen Collodionverfahren)[1] wartet, bis der letzte Tropfen an der Abflussecke erstarrt ist und beim Betupfen mit dem Finger Butterconsistenz aufweist. Dann legt man sie in eine grosse Schale mit reinem Wasser, bis die Collodionschicht dasselbe gleichmässig annimmt und die fettartigen Streifen verschwunden sind, was in einigen Minuten vor sich geht. Uebrigens können die Gläser ohne Nachtheil länger im Wasser bleiben, vorausgesetzt, dass dieses sehr rein ist, sonst bilden sich kleine Flecken. Dann nimmt man die Platte aus dem Wasser, spült unter einem Wasserhahne gut ab, um allen Aether-Alkohol zu entfernen.[2]

Um die erste Uebertragung und Entwickelung des Pigmentbildes vorzunehmen, taucht man das copirte Pigmentbild in kaltes

---

1) Siehe Band II dieses Werkes.

2) Wenn der Alkoholäther in der Schicht bliebe, so würde das Pigmentbild wolkenartige Flecken erhalten.

Wasser und bringt es in der auf S. 420 angegebenen Weise auf die collodionirte Platte oder geht folgendermassen vor: Man legt das Pigmentpapier zuerst mit der Schicht nach abwärts ins Wasser, kehrt es dann um, wonach sich das anfangs rollende Papier wieder streckt und sich allmählich flach legt, entfernt unter Wasser die aufsteigenden Luftblasen mit dem Finger, einem zarten Schwämmchen oder Pinsel, spült zur Entfernung anhaftender Fasern ab und legt es nach Verlauf von 2—3 Minuten auf die Glasplatte.[1]) Es kommt die Pigmentschicht auf die collodionirte Seite zu liegen.

Wenn das zu übertragende Bild von grossem Umfange ist, so ist es vorzuziehen, das gut gewaschene collodionirte Glas unter das Pigmentpapier zu schieben, welches man dann genau auf das Glas legt. Man zieht sie zusammen aus dem Wasser, legt sie platt auf den Tisch und streicht mittels des Quetschers fest.

Man kann aber ganz gut kleinere Bilder, wie Visiten- oder Cabinetkarten drei Minuten, in sehr kaltem Wasser lassen und beginnt alsdann mit der Uebertragung, indem man die Bilder, die planen zuerst, nacheinander aus dem Wasser nimmt und sie neben einander auf das Glas legt, so dass zwischen jedem ein Raum von einigen Millimetern bleibt.

Nach beendigtem Anquetschen betrachtet man das Glas schief gegen das Licht. — Alle Bilder müssen ganz glatt sein, eine Erhöhung würde eine Luftblase unter der Schicht anzeigen und müsste man dann von Neuem die Leinwand auflegen und wiederholt abstreichen, um diese Luftblase zu entfernen.

Es ist sehr wichtig, mit einem gut ausgedrückten Schwamm (und dies ist mit Sorgfalt zu thun, um die Collodionschicht nicht zu beschädigen) alles Wasser, welches auf den Rändern des Bildes hängen bleibt, wegzunehmen, sonst würden diese Ränder sich mit Wasser sättigen und sich dann bei der Entwickelung in die Höhe heben.

Die zweite Uebertragung auf das definitive Uebertragungspapier wird genau, wie bereits oben (S. 417) beschrieben ist, vorgenommen.

III. Entwickelung von Pigmentbildern auf Glas mit der Schicht nach unten.

Beim Entwickeln von Pigmentbildern auf starren Glas- oder Metallunterlagen erscheint es practisch, die Pigmentbilder nach abwärts zu legen, wozu man sich der auf S. 396, Fig. 125 beschriebenen Wannenform bedient, oder in flachen Wannen folgendermassen manipulirt: Man

1) Das Auflegen auf die Glasplatte erfolgt nach dem völligen Strecken der im Wasser liegenden Pigmentpapiere; für Glasdiapositive muss man das Strecken sorgsamer erfolgen lassen, sonst bilden sich Runzeln in der Pigmentschicht.

macht keilartige Holzunterlagen ABC und legt das Glas DE auf diese Unterlagen, wie es die Fig. 127 zeigt. In diesem Falle müssen die Pigmentpapiere unten sein und lösen sie sich dann von selbst los. Wenn man sieht, dass sie losgelöst sind, hebt man das Glas auf, nimmt die Papiere und wirft sie weg. Man legt dann das Glas wieder in seine vorige Stellung und nach Verlauf einiger Minuten ist es vollständig entwickelt.

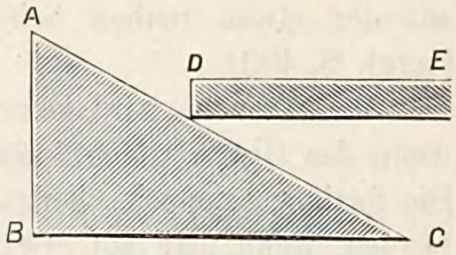


Fig. 127.

Diese Methode hat ausser ihrer Leichtigkeit den Vortheil, zu vermeiden, dass der vorhandene Farbstoff sich in schwarzen Punkten auf die Gelatineschicht niederschlägt, was sehr häufig geschieht.

IV. Doppelte Uebertragung auf Papier mittels einer provisorischen Entwickelungsunterlage von Celluloïd, Zink oder emaillirtem Eisenblech.

Anstatt der Glasplatten, welche, wie wir auf S. 420 beschrieben haben, zur provisorischen Unterlage bei der Entwickelung für den Doppel-Uebertragungsprocess benutzt werden, kann man auch Celluloïd mit glänzender oder besser mit zart mattirter Oberfläche (wie sie die Londoner Autotype Comp. liefert) benutzen, sowie emaillirtes Eisenblech (auch gut lackirtes, wie für den amerikanischen Ferrotyp-Collodionprocess).[1]) Auch polirtes oder matt geschliffenes Zink kann man benutzen und muss dasselbe mit Wachs oder dergleichen einreiben, wie auf S. 412 angegeben wurde.

V. Das Retouchiren bei der doppelten Uebertragung.

Das Ausarbeiten der Bilder kann auf dem Glase vor der doppelten Uebertragung mit einer passenden Mischung von Oelfarben in Tuben geschehen (Zusatz von etwas Lavendelöl und Terpentinöl).

Man kann auch mit Aquarellfarben und Eiweissfarben die auf Glas übertragenen Bilder retouchiren oder coloriren, fügt jedoch ein wenig Ochsengalle und Chromalaun zu, um die Farben unlöslich zu machen, sonst würden sie bei der zweiten Uebertragung zerrinnen. Sind viel Aquarellfarben auf dem Bilde aufgetragen worden, so empfiehlt es sich, das Pigmentbild mit dünnem Collodion zu übergiessen und zu trocknen, bevor man zur zweiten Uebertragung auf das Doppelübertragungspapier schreitet.

Ein weisses Papier unter das auf dem Glase befindliche Bild gelegt, lässt leicht seine Kraft beurtheilen. Wenn einzelne Theile zu schwach

1) Siehe Eder's Handbuch. Bd. II.

sind, so genügt es, mit einem Wischer fein geriebene trockene Farbe auf diese Theile aufzutragen. Mit dem Wischer kann man sehr leicht auf der etwas rauhen Schicht die Schwärzen des Bildes herstellen (vergl. S. 403).

Die Retouche wird keineswegs durch kaltes Wasser weggenommen, wenn das Glas vor der doppelten Uebertragung darin eingetaucht wird. Die fertigen, doppelt übertragenen Bilder können neuerdings retouchirt werden, wenn man auf etwaigen Hochglanz verzichtet (vergl. Retouche von Papierbildern). In letzterem Falle kann man, wenn die Retouche fertig ist, das Bild ein wenig mit Glanzwachs (s. S. 404) und einem Flanelllappen poliren.

Das Satiniren der Kohlebilder geschieht genau so, wie dasjenige der Albuminpapierbilder.

SECHSUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

GLASDIAPOSITIVE MITTELS DES PIGMENTVERFAHRENS UND DES EINFACHEN ÜBERTRAGUNGSPROCESSES.

Mittels des einfachen Uebertragungsprocesses lassen sich Transparentbilder auf Glas oder Diapositive ohne Schwierigkeit herstellen; es ist dies sogar die einfachste Operation des Pigmentverfahrens, mit welchem ohne Schwierigkeit und bei geringer Uebung sich gute Resultate erzielen lassen. Obschon man zahlreiche andere Methoden kennt und in der Praxis auch anwendet, um Diapositive zu erzeugen, so leistet dennoch das Pigmentverfahren sehr gute und in einzelnen Fällen unübertreffliche Dienste.

Die Pigmentdiapositive zeichnen sich durch ihre Zartheit und Weichheit aus; wenn man kräftige und sogar sehr contrastreiche Negative verarbeitet, so erhält man schöne und trotz der grossen Contraste der Negative, dennoch zarte Diapositive, welche in der Regel an Licht und Schattencontrasten weniger hervortreten, somit weicher sind, als man von contrastreichen Originalen erwarten sollte. Deshalb benutzt man Pigmentdiapositive mit grosser Vorliebe zu Vergrösserungszwecken, Herstellung eines Diapositivs nach einem Originalnegativ und Erzeugung eines vergrösserten Negativs mittels des nassen Collodion- oder trockenen Bromsilber-Emulsionsverfahrens,[1]) zur Herstellung von verkehrten Duplicatnegativen für Lichtdruck etc., falls brillante Matrizen vorliegen; bei den Diapositiven mittels Chlorbromgelatine und Hervorrufung[2]) oder den gewöhnlichen Bromsilber-Trockenplatten gehen leicht Details in den Lichtern verloren, wenn man nicht sehr vorsichtig arbeitet, und derartige Emulsionen haben die Tendenz, die Licht- und Schattencontraste im Vergleiche mit dem Originalnegativ zu steigern, während beim Pigmentdiapositiv das Gegentheil vorhanden ist. Ueberdies ist das Pigmentdiapositiv im Vergleich mit der Bromsilbergelatine sehr feinkörnig, fast kornlos und deshalb ist die Anwendung des Pigmentverfahrens als Zwischenoperation bei Vergrösserung, Verkleinerung oder Herstellung

1) Siehe dieses Handbuch. Bd. I, Abth. 2, S. 697.

2) Solche Platten bringen Schattera in Wien (III. Landstrasse, Hauptstrasse), Edwards in London u. A. in den Handel; über die Selbstherstellung s. Bd. III dieses Handbuchs, S. 414.

von Duplicatnegativen sehr beliebt und empfehlenswerth.[1]) Das Pigmentdiapositiv hat also, wie erwähnt, die Tendenz, die Bilder weicher zu machen; jedoch kann man durch Vermehrung der Menge des Pigments in der Pigment-Gelatinemasse dieser Tendenz entgegen wirken. Gewöhnliche Pigmentmischungen, welche auf Papier gute Bilder geben würden, arbeiten in ihrer Anwendung auf das Glasdiapositiv zu weich (flau) und deshalb fügt man für letzteren Zweck viel reichlichere Mengen des höchst feingeriebenen Pigmentes (Tusche etc.) der Farbmasse zu (s. S. 359).

Man verwendet demgemäss für Diapositive oder Transparente die von den Fabriken von Pigmentpapieren in den Handel gebrachten Specialsorten für Diapositive, z. B. von der Autotype Comp. in London sogen. „Transparency"-Pigmentpapier oder von Braun in Dornach oder Hanfstängl in München „Diapositivpapier".

Die Pigmentdiapositive lassen sich durch nachträgliche geeignete Behandlung kräftigen oder verstärken, so dass man den Charakter derartiger Diapositive in weiten Grenzen variiren und den Zwecken der Reproductionsphotographie dienstbar machen kann.

Die Pigmentdiapositive sind meistens von bräunlich-schwarzer Farbe, falls man nicht besonderen Farbeneffect zu Zwecken von Fensterbildern wünscht. Uebrigens kann man Röthelpigment gleichfalls gut für Reproductionszwecke oder Vergrösserungen brauchen.

Pigmentdiapositive bilden auch einen hübschen Schmuck als Fensterbilder und auch zu Projectionszwecken lassen sie sich gut verwenden, wenn gegenwärtig auch allerdings die grösste Menge derselben mit Chlorsilber- und Chlorbromsilber-Emulsion, sowie überhaupt mittels der Silberphotographie erzeugt wird.

In Nachstehendem wollen wir die Herstellung von Pigmentdiapositiven mittels des einfachen Uebertragungsprocesses detaillirt beschreiben, jedoch vor Allem bemerken, dass man brillante Pigmentdiapositive nur dann erhält, wenn die dazu verwendeten Negative schön durchgearbeitet und contrastreich sind, so dass man damit gute brillante Copien auf gesilbertem Albuminpapier im gewöhnlichen Copirverfahren erhalten würde.

I. Präparation der Glasplatten für die einfache Uebertragung von Pigmentdiapositiven.

Auf gut gereinigten Glasplatten, welche durch Abreiben mittels Talk (Federweiss) nachpolirt wurden, haftet in der Regel das übertragene Pigmentbild gut, ohne dass eine besondere Vorbereitung des Glases

1) Vergl. Baron A. Rothschild's Mittheilungen über diesen Gegenstand in Eder's „Jahrbuch f. Photogr." für 1896, Seite 50.

unbedingt erforderlich wäre,[1]), worauf bereits Johnson aufmerksam gemacht hatte.[2]) Da jedoch die einfache Uebertragung unter diesen Umständen nicht regelmässig gelingt und das Anhaften des Pigmentbildes am blossen Glase nicht in allen Fällen andauernd und innig erfolgt, so zieht man es vor, die Gläser einer Vorpräparation zu unterziehen.

Die Glasplatten werden mit Brillantine, geschlämmter Kreide oder Tripel und Wasser gut polirt, unter dem Wasserhahn gut abgespült und durch Reiben mit reinem Leinenlappen trocken gerieben und dann einer Vorpräparation unterzogen.

A. Vorpräparation mit Chromalaun-Gelatinelösung.

Sehr gebräuchlich ist die Vorpräparation der Glasplatten für den einfachen Uebertragungsprocess mittels gegerbter Gelatine, d. i. Gelatine gemischt mit etwas Chromalaun; diese Mischung ist in wässerigem warmen Zustande löslich, wird aber nach dem Eintrocknen unlöslich (s. S. 390), so dass die Glasplatten eine geeignete Vorpräparation hiermit erhalten, wie zuerst Sawyer angab.[3])

Man stellt die Gelatinelösung her mittels

Gelatine	30 g,
Wasser	1000 ccm,

indem man die Gelatine zuerst in kaltem Wasser einweicht und dann durch Erwärmen im Wasserbade zur Auflösung bringt, dann fügt man tropfenweise und unter Umrühren eine Lösung von

Chromalaun	1 g,
Wasser	100 ccm

hinzu, wonach man filtrirt. Wir verwenden für diesen Zweck meistens Winterthur-Gelatine. Wird die Lösung zu dickflüssig, so kann man einige Tropfen Essigsäure zusetzen, welche die Chromalaun-Gelatinelösung dünnflüssiger macht; diese Mischung verträgt auch Verdünnen mit Wasser.

Man halte die Lösung im Wasserbade warm und überziehe die gut gereinigten Glasplatten[4]) hiermit möglichst dünn, indem man sie mit

1) Aeltere, bereits vor mehreren Tagen chromirte Papiere adhäriren aber zu wenig an solchen Platten und es gehen beim Entwickeln Details verloren. — Manche Pigmentpapiersorten haften besser als andere auch an blankem Glase, z. B. diejenigen von Braun in Dornach.

2) Johnson, Phot. Archiv 1869. S. 334.

3) Vergl. auch Phot. Archiv. 1876. S. 86. Sawyer benutzte eine 5proc. Gelatinelösung, welche mit entsprechend mehr Chromalaun versetzt wird (s. Sawyer's ABC guide to Autotypie. 1893), insbesondere für Opalglasbilder, die sub B (S. 430) angegebene Vorpräparation mit Kaliumbichromat aber mit Vorliebe für Transparent- und Projectionsbilder.

4) Die Glasplatten sind im Winter vorzuwärmen, damit der Gelatineüberzug nicht während des Uebergiessens stockt.

der Gelatinelösung reichlich und bis zum Rande der Platten aufgiesst [1]), dann aufrecht stellt und den ganzen Ueberschuss der Flüssigkeit durch ein Filter von Mousselin, Flanell oder Leinwand in eine separate Ablaufflasche abgiesst und zu neuerlicher Verwendung sammelt. Die Platte lässt man dann in aufrechter Stellung trocknen; sie halten sich dann beliebig lange und können im Vorrathe hergestellt werden.

Anstatt des wässerigen Untergusses von Chromalaungelatine empfahl Prof. H. W. Vogel einen alkoholischen, nämlich:

A. Eine Lösung von 4 g Gelatine in 20 ccm Eisessig, im Warmwasserbade gelöst;

B. Eine Lösung von 1 g Chromalaun in 20 ccm Wasser.

Man mischt 50 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser, $2^1/_2$ ccm der Gelatinelösung A. und 1 ccm der Gelatinelösung B. filtrirt und übergiesst damit die gereinigten, trockenen Glasplatten, lässt den Ueberschuss ablaufen und trocknet in aufrechter Stellung, was etwa eine Stunde erfordert. Der Ablauf der Flüssigkeit wird nicht gesammelt; die Mischung hält sich wohl einige Tage, ist aber besser frisch zu verwenden [2])

B. Vorpräparation mittels Chromatgelatine.

Nach der Methode der Autotype Comp. löst man, falls Glasplatten für Transparentbilder (Projectionsbilder) vorzubereiten sind (wozu übrigens auch die Vorpräparation mit Gelatine (A), Collodion (C) oder Kautschuk (D) dienen kann), 40 g Gelatine in 1 Liter Wasser und fügt soviel Kaliumbichromat zu, bis die Flüssigkeit die Farbe von „golden sherry“ annimmt.[3]) Es ist besser, eine Lösung von Kaliumbichromat in Wasser (5 : 100) vorräthig zu halten und der Gelatinelösung in entsprechender Menge zuzusetzen, indem man z. B. auf obiges Quantum circa 60 bis 70 ccm der 5proc. Kaliumbichromatlösung beimengt[4]) und dann warm filtrirt. Die Auflösung der Gelatine erfolgt am besten, wenn man sie während beiläufig einer Stunde in Wasser quellen lässt und dann im Wasserbade erwärmt.

---

1) Man achte darauf, dass die Lösung überall von der Platte angenommen wird und nicht vielleicht von schlecht gereinigten, fettigen Stellen abgestossen werde! Bei alten, schlechten Platten kann dies eintreten; man polire sie dann mit Putzpulver, spüle ab und übergiesse die vollkommen reinen, aber noch nassen Glasplatten mit der Chromalaun-Gelatinelösung zur Verdrängung des Wassers, lässt abfliessen und giesst neuerlich die Gelatinelösung auf, welche dann gleichmässig angenommen wird. Man kann bei diesem Arbeitsvorgang die Gelatinelösung wesentlich verdünnter nehmen.

2) Vogel, Das photographische Pigmentverfahren. 1892. S. 69. Phot. Mitth. Bd. 28, S. 40.

3) Dazu benöthigt man ungefähr 3 — 5 g Kaliumbichromat.

4) Wall empfiehlt in seinem „Carbon printing“ (1894. S. 58), 48 Th. Gelatine, 800 Th. Wasser und 2 Th. Kaliumbichromat in 100 Th. Wasser. — Lamy verwendet 10 g Gelatine, 900 Th. Wasser, $^1/_2$ Th. Natriumcarbonat (Soda) und 1 Th. Kaliumbichromat in 100 Th. Wasser (Lamy's Instruction pour l'emploi du papier du charbon 1881. S. 113).

Man giesst diese Chromatgelatine (in der Wärme) auf die Glasplatten, indem man thunlichst viel abfliessen lässt wie oben (sub A) beschrieben wurde, trocknet die Gläser in aufrechter Stellung am Tageslichte, wobei die Chromatgelatine allmählich unlöslich und dadurch geeignet zur einfachen Uebertragung wird. Um die volle Unlöslichkeit zu erzielen, empfiehlt es sich, die Vorpräparation einen oder mehrere Tage vor der Verwendung herzustellen, damit das Unlöslichwerden der trockenen Chromatgelatineschicht sicher bewirkt wird. Die Wirkung ist dann analog der Gerbung der Gelatine mit Chromalaun (A).

C. Vorpräparation mittels Collodion.

Eine ältere, aber nichtsdestoweniger gute Methode der Vorpräparation der Glasplatten für den einfachen Uebertragungsprocess (insbesondere für Diapositive, welche mit übermangansaurem Kali oder dergleichen zu verstärken sind), besteht in dem Ueberziehen von Collodion. Man giesst dünnes Rohcollodion, welches nicht mehr als höchstens 1 Proc. Pyroxylin enthalten und eine gut am Glase anhaftende Schicht geben soll, auf die gut gereinigte Glasplatte, lässt den Ueberschuss unter beständigem Drehen der Platte (vergl. S. 423) ablaufen, bewegt so lange, bis der Collodiontropfen an der Abflussecke eben erstarrt (aber noch weich) ist und legt sie dann in eine Tasse mit reinem Wasser, bis die fettartigen Streifen verschwunden, d. h. der Aether-Alkohol aus der Schicht ganz durch das Wasser verdrängt ist[1]), was man durch leichtes Schwenken der Tasse beschleunigen kann. Die collodionirten Platten können ohne Schaden mehrere Stunden lang im Wasser liegen bleiben oder auch sofort verwendet werden, indem man sie noch nass mit dem Pigmentpapier zusammenquetscht.[2])

Die Uebertragung erfolgt auf collodionirten Platten in derselben Weise, wie auf den gelatinirten (s. A und B), jedoch würde man das Anquetschen des Pigmentpapieres sorgfältig und anfangs nicht zu gewaltsam durchführen, damit man nicht den Collodionüberzug verletzt, sonst geht das Pigmentbild beim Entwickeln leicht herunter. Auch geben Collodionunterlagen leichter Veranlassung zum Reissen der Schicht oder zum Entstehen von netzartiger Structur, als die Schichten von gegerbter Gelatine, jedoch gestaltet sich das Arbeiten mit Collodion bei

---

1) Bereits empfohlen von Johnson, Phot. Archiv. 1869. S. 334.

2) Man kann die Uebertragung auch dann bewerkstelligen, wenn man die Platten mit Collodion übergiesst, trocknen lässt und dann die Uebertragung unter Wasser vornimmt. Die trockenen Collodionschichten nehmen jedoch das Wasser nicht mehr so gut an und die Uebertragung wird bei der oben angegebenen Art der Manipulation sicher vor sich gehen.

einiger Uebung auch vollkommen sicher und gewährt gewisse Vortheile beim etwa später erforderlich werdenden Verstärken und Färben der Pigmentbilder (s. S. 434), so dass auch diese Methode alle Beachtung verdient.

D. Vorpräparation mit Kautschuklösung.

Uebergiesst man die Glasplatte mit einer Lösung von Kautschuk in Benzin, lässt abfliessen und die Platte aufrecht stehend trocknen, so erzielt man einen sehr brauchbaren Unterguss, auf welchem die Diapositivschichten fest haften. Da diese Kautschukschicht selbst durch andauerndes Behandeln mit Bädern nicht vom Glase abschwimmt, so eignet sich diese Vorpräparation besser als Collodion für Diapositive, welche hinterher verstärkt oder gefärbt werden sollen (s. S. 434). Die Kautschukschicht selbst nimmt keine Farbbäder an, sodass die Weissen rein bleiben (Reisinger).

II. Uebertragung und Entwickelung des Pigmentbildes auf der zur einfachen Uebertragung vorpräparirten Glasunterlage.

Man legt die nach A oder B (Seite 429 und 430) mit gegerbter Gelatine vorpräparirten Platten in kaltes reines Wasser oder benutzt die nach C collodionirte und im Wasser liegende Platte, legt das gleichfalls in kaltes Wasser getauchte und bis zum völligen Geradestrecken darin belassene copirte Pigmentbild (in der auf Seite 393 beschriebenen Weise) unter Wasser auf (Vermeidung von Luftblasen), hebt dann beide heraus, quetscht anfangs sehr zart, später fester auf, lässt circa 10 Minuten zwischen Fliesspapier unter leichtem Drucke liegen oder schichtet mehrere auf Glas gequetschte Bilder übereinander. Dann entwickelt man in warmem Wasser genau wie auf Seite 394 und 399 beschrieben wurde, oder man geht ganz in der auf Seite 424 beschriebenen Weise beim Auflegen des Pigmentpapieres auf Glas vor.

Die fertig entwickelten Pigmentdiapositive werden abgespült, für einige Minuten in kaltes Wasser gelegt, dann während beiläufig 10 bis 15 Minuten in eine Alaunlösung (s. S. 400), wieder mit kaltem Wasser abgespült und getrocknet.

Das Alaunbad wendet man als Härtungs- und Klärungsbad (siehe S. 400) mit Vorliebe an, wenn man das Pigmentbild gleich fertig machen will. Dasselbe ist jedoch nicht unbedingt nothwendig, ja für den Fall, dass man das Pigmentbild hinterher noch färben oder verstärken will (s. S. 434), ist es sogar besser, das Alaunbad nicht anzuwenden, weil das Gerben mit Alaun die Gelatine-Pigmentschicht schwer zugänglich oder mitunter untauglich zur reichlichen Aufnahme der Färbungsbäder machen würde.

III. Fertigmachen der Pigmentdiapositive.

Die Glasbilder werden dann mit dem Diamant beschnitten, dann die nicht zum Bilde gehörigen Ränder weggekratzt (Liniiren mittels Lineal und Bleistift, Wegradiren mittels eines Schabmessers und Wischen mit einem reinen Tuch).

Die Retouche geschieht in analoger Weise wie bei Papierbildern oder beim Doppelübertragungsprocess. Die Pigmentdiapositive auf Glas brauchen nicht lackirt zu werden, wenn man sie zwischen Glas (als Fensterbilder) aufbewahren will, oder wenn sie nur vorübergehend zur Herstellung von Vergrösserungen oder Duplicatnegativen dienen sollen. In der Regel ist sonst das Lackiren der Diapositive von Vortheil, indem nicht nur manche wolkige Ungleichmässigkeiten in den Transparentbildern, welche mitunter auftreten, durch das Lackiren sofort verschwinden, sondern auch die Schicht besser gegen mechanische Verletzungen geschützt wird. Man verwendet guten, nicht zu dicken farblosen Negativlack; man kann sogen. Warmlack verwenden und beim Lackiren das Pigmentdiapositiv ohne Gefahr anwärmen, wie man es mit Glasnegativen zu machen pflegt.

SIEBENUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

VERSTÄRKEN UND FÄRBEN DER PIGMENTBILDER AUF GLAS.

Pigmentdiapositive auf Glas zeigen ohne weitere nachträgliche Verstärkung oder Färbung ein sehr schönes Aussehen, sobald die Originalnegative brillant, detaillirt und contrastreich waren. Aber auch in diesem Falle ist es mitunter erwünscht, die Transparentbilder entweder zu verstärken, um sie eventuell für weitere photographische Operationen (Vergrösserungen, Duplicatnegative) geeigneter zu machen, oder zu färben, um den ursprünglichen Farbenton der Pigmentbilder zu ändern und in der Regel gleichzeitig auch eine Verstärkung herbeizuführen.

Die zu verstärkenden oder zu färbenden Pigmentbilder auf Glas werden getrocknet, aber nicht in Alaunlösung gebadet und auch nicht lackirt. Das vorhergehende Trocknen der Diapositive ist nicht unbedingt nothwendig, jedoch empfehlenswerth, weil man das endgiltige Aussehen der Diapositive erst in trockenem Zustande mit Sicherheit beurtheilen kann. Das Alauniren ist überflüssig, ja sogar nachtheilig, weil die gegerbten Pigmentbilder die Verstärkungslösungen schwieriger annehmen als nicht gegerbte.

Für den Verstärkungs- und Färbungsprocess von Pigment-Glasdiapositiven eignet sich die Vorpräparation der zur einfachen Uebertragung benutzten Glasplatten mittels Kautschuks am besten; auch Collodion ist verwendbar (s. S. 431 und 432). Wenn nämlich das Pigmentbild auf dem gegen die meisten Färbe- und Verstärkungsflüssigkeiten völlig indifferenten Unterlage liegt, so gelingt die Färbung und Verstärkung viel sicherer, als wenn das Pigmentbild auf einer mit gegerbter Gelatine vorpräparirten Glasplatte hergestellt wurde; in letzterem Falle nimmt das gesammte Glasbild häufig einen gleichmässigen Farbenton an (es wird schleierig und tonig), weil die gegerbte Gelatine, namentlich in dickeren Schichten, ebensowenig gänzlich indifferent ist, als das im Licht „unlöslich“ gewordene Pigmentbild; nur

wenn man sehr dünne und mit stark gegerbter Gelatine vorpräparirte Platten verwendet, sind sie für die in Rede stehenden Processe tauglich.

Wir empfehlen deshalb für die in Nachstehendem beschriebenen Methoden insbesondere die Verwendung von Pigmentdiapositiven, welche auf collodionirten oder mit Kautschuklösung vorpräparirten Glasplatten (s. S. 431) hergestellt wurden.

I. Verstärkung von Glasdiapositiven mit übermangansaurem Kali.

Ein vortreffliches Mittel zum Verstärken von Pigmentdiapositiven ist das übermangansaure Kali (Kaliumhypermanganat), welches zu diesem Zwecke zuerst von Wharton Simpson,[1]) dann von Swan[2]) und von Chardon[3]) u. A. verwendet wurde und heute allgemein im Gebrauch ist.

Badet man Pigmentdiapositive in einer ziemlich starken, intensiv rothen Lösung von übermangansaurem Kali (Kaliumhypermanganat), so färbt es das Pigmentbild (oder richtiger gesagt das „Gelatinebild") bräunlich, indem das genannte Salz sich mit organischen Substanzen unter Ausscheidung von unlöslichem braunen Manganoxyd (oder -superoxyd) zersetzt; dasselbe lagert sich an den Bildstellen und durchdringt dieselben, indem es eine bräunliche oder olivenfarbige Nuance annimmt; dieser Farbenton ist keineswegs für das Auge schön, doch ist derselbe sehr undurchlässig für chemisch wirksames Licht, weshalb die Diapositive nach dieser Behandlung bei photographischen Copirprocessen eine sehr grosse Deckkraft besitzen, viel mehr als man erwarten sollte. Gleichzeitig werden die Contraste im Pigmentdiapositiv gesteigert, so dass man mittels dieser Methode die Diapositive zu weiterer photographischer Verwendung (zu Reproductionszwecken) beliebig abstimmen kann.

Man löst in 100 Theilen Wasser $^1/_2$ bis 1 g übermangansaures Kali und badet die Negative darin. Die Verstärkung erfolgt bald und steigert sich während einiger weniger Minuten auffallend. Es ist empfehlenswerth, die Verstärkung nicht zu weit zu treiben, sondern mit Wasser abzuspülen und zu trocknen[4]), wonach man einen Versuch mit dem verstärkten Diapositiv machen kann. Es lässt sich jederzeit neuerdings mit übermangansaurer Kalilösung behandeln und nachträglich hiermit noch weiter verstärken.

Das mit übermangansaurem Kali verstärkte Bild ändert sich beim nachträglichen Behandeln mit Pyrogallol-Lösung, indem es sepiabraun wird; Gallussäure und Tannin bewirken schwarze Färbung; Blauholzextract färbt blau bis violett.[5])

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1868; ferner 1875. S. 64.

2) Phot. Archiv. 1871. S. 229.

3) Bull. Soc. franç. Phot. 1875. S. 41.

4) Behandeln mit Alaunlösung ist überflüssig, weil schon das übermangansaure Kali die Gelatine härtet.

5) Stefanowski, Phot. Corresp. 1877. S. 81.

II. Verstärkung in blauschwarzer Farbe mit Eisenoxydsalzen und Gallussäure.

Eine gute Verstärkung und einen dunklen violettschwarzen Ton kann man den Glastransparenten durch Behandlung mit Eisenoxydsalzen und Gallussäure ertheilen.[1]) Wir ziehen den sogen. Eisen-Alaun, das ist schwefelsaures Eisenoxyd-Kali (Kalium ferrisulfat) anderen Eisensalzen vor, und zwar in der Monckhoven'schen Form der Anwendung der Eisen-Gallus-Verstärkung.

Die Diapositive müssen hierfür schwach copirt sein.

Man macht folgende drei Lösungen:

1. Wasser . . . . . 1 Liter,
   Ammoniak-Eisen-Alaun . . . . . 40 g.
2. Wasser . . . . . 1 Liter,
   Kohlensaures Natron (Soda) . . . . . 20 g.
3. Wasser . . . . . 1 Liter,
   Gallussäure . . . . . 10 g.

Diese Lösungen halten sich sehr lange und können zu einer grossen Anzahl Bilder dienen.

Das Glas, welches das Bild trägt,[2]) wird 5 Minuten lang in das erste Eisenbad getaucht, herausgenommen und dann kurz in gewöhnlichem Wasser abgespült. Man taucht es hierauf 10 Minuten lang in das zweite (Sodabad), nimmt es heraus, um es wiederholt abzuspülen. Das Bild ist, am Tageslicht betrachtet, ein wenig geröthet. Endlich taucht man es eine Zeit lang, welche sich nach der Intensität richtet, die man erhalten will, in das dritte Bad (Gallussäure) und zieht dasselbe von Zeit zu Zeit heraus, um das Bild gegen das Tageslicht zu prüfen. Die Schönheit des auf diese Weise erhaltenen Transparentes ist sehr gross, wenn man das Originalbild nicht zu stark copirt hat. Der Ton ist von einem dunkeln Violett und die Feinheit untadelhaft.

Das Bild wird nun sorgfältig gewaschen und getrocknet. Dann wird ein mattes Glas auf das Bild gelegt, die Ränder verklebt etc. oder als Projectionsbild verwendet.

Es ist auf diese Art leicht, Stereoskopbilder auf Glas mit wenig Kosten in viel weniger Zeit als mit dem gewöhnlichen Verfahren und mit grosser Vollkommenheit herzustellen.

---

1) Laurent dürfte der erste gewesen sein, welcher das Princip dieser Methode angab, indem er nach einander alte Eisenvitriolbäder und Gallussäure anwendete. — Monckhoven benutzte schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat), Soda und Gallussäure in successiven Bädern in obigen Mischungsverhältnissen (Monckhoven's Kohlephotographie 1876. S. 80. Phot. Corresp. 1876. S. 113).

2) Am besten eignen sich collodionirte oder kautschukirte Glasplatten.

Diese Art von Transparenten ist auch zur Herstellung von Negativen, welche zur Vergrösserung bestimmt sind, dienlich, obschon man hierzu meistens die Verstärkung mit übermangansaurem Kali vorzieht.

Durch Ersatz der Gallussäure durch Pyrogallussäure oder Tannin lassen sich die Farbennuancen ändern.

III. Verstärkung mittels Eisen- und Kupfersalzen und darauffolgende Behandlung mit Gallussäure.

Fourtier[1]) verstärkt kraftlose Pigmentdiapositive in violettschwarzer Farbe, indem er sie (ohne dass sie zuvor alaunirt worden wären) nach einander in folgende drei Bäder taucht:

A. 4 g Eisenvitriol, 1 g Kupfervitriol, 100 ccm Wasser, worin man einige Augenblicke belässt, dann mit viel Wasser wäscht, hierauf in

B. 2 g kohlensaures Natron (Soda), einen Tropfen Ammoniak und 100 ccm Wasser während 5—6 Minuten badet, wieder sorgfältig wäscht und dann in

C. 1 g Gallussäure und 100 ccm Wasser badet, worin man nun so lange belässt, bis der gewünschte Ton erreicht wird, wonach man mit Wasser wäscht; allzulange Einwirkung macht den Fond des Bildes tonig.

IV. Färben der Diapositive in verschiedenen Nuancen (Blau, Braun, Gelb etc.).

Tränkt man Pigment-Glasbilder zuerst mit einer Salzlösung, welche mit einer anderen Substanz einen charakteristisch gefärbten Niederschlag gibt, spült ab und behandelt dann mit der zweitgenannten Substanz, so lagert sich der farbige Niederschlag in das Gelatinebild hinein und färbt es in entsprechender Weise. So kann man z. B. durch Behandeln der Pigmentdiapositive mit Eisenchlorid oder einem anderen Ferrisalz, Waschen und darauffolgendes Behandeln mit gelbem Blutlaugensalz eine intensive Blaufärbung (Berlinerblau) erzielen oder mit rothem Blutlaugensalz und danach Eisenvitriol (Blau), mit Bleisalzen, dann chromsaurem Kali (Gelb; Bleichromat), Blaufärbung und darauffolgende Gelbfärbung gibt Grün; Kupfersalze, dann Blutlaugensalz gibt Braun (Kupfereisencyanür); Uransalze, dann gelbes Blutlaugensalz ein anderes Braun (Ferrocyanuran); Blauholz-Extract, dann chromsaures Kali gibt Blauschwarz.

In ähnlicher Weise kann man die Pigmentdiapositive mit organischen Farbstofflösungen färben, wenn man solche auswählt, welche die Gelatine färben oder auf welche die Reste von im Bilde zurückbleibendem Chromoxyd als Beize wirken. So z. B. gibt die purpurrothe Lösung von Purpurin oder Alizarin in sehr schwacher Aetzkalilösung den Bildern eine hübsche Purpurfarbe. Zahlreiche wässerige Anilinfarben-Lösungen, z. B. Anilinroth, Methylviolett u. s. w., färben das Pigmentbild kräftig,

1) Fourtier, Les positifs sur verre. Paris 1892. S. 79.

und der Farbstoff sitzt so fest am Bilde, dass er mit Wasser nicht leicht wegzuspülen ist; wohl aber kann man durch mehr oder weniger langes Baden in Alkohol das noch feuchte Pigmentbild allmählich wieder entfärben, indem der Alkohol den Farbstoff auszieht. Am schwersten entfärben sich die dicksten Stellen (die Schatten des Diapositivs) und man kann auf diese Weise zweifarbige Diapositive erhalten, in welchen die Schatten eine andere Färbung aufweisen, als der Localton (Anwendung dieser Methode für gewisse Projectionsbilder nach mikroskopischen Präparaten s. S. 439).

Man beachte, dass die Anilinfarben selten eine grosse Lichtbeständigkeit besitzen.

V. Färbung von belichteten Chromatgelatine-Bildern durch Imbibition mit gelösten Farben.

Manche gelöste Farbstoffe haben die Eigenschaft, dass sie an Chromatgelatine anfallen und diese färben. Wir haben erwähnt, dass auf Glas entwickelte Pigmentbilder sich auf diese Weise färben lassen (s. S. 437), indem in diesen Fällen die unlösliche Chromatgelatine genügend Aufsaugungsvermögen für gut tingirende Farbstoffe aufweist.

Tränkt man aber eine belichtete Bichromatgelatine-Schicht (welche nicht mit warmem Wasser entwickelt wird) mit wässerigen Farblösungen, so saugen sich die quellbaren, d. i. nicht vom Lichte veränderten Gelatinestellen mit dem Farbstoff viel früher voll, als die belichteten und man erhält so negative Copien nach einem Negativ. Man kann als Farbstofflösungen Anilinfarben, ammoniakalische Carminlösung, Indigo, Pikrinsäure etc. verwenden. Diese Methode wollte Cros vor mehreren Jahren zur Bilderzeugung benutzen und nannte sie „Hydrotypie“; sie hat später Verwendung zur Färbung von Diapositiven für Projectionsbilder gefunden.

Die Gebrüder Lumière stellten Projectionsbilder in Pigmentdruck von Bacillen-Präparaten her, welche sie in eigenthümlicher Weise mit Anilinfarben, im Charakter der ursprünglichen mikroskopischen Präparate färbten. Sie gingen dabei folgendermassen vor:[1])

Wenn es sich um Projectionsbilder handelt, welche mikroskopische Präparate vorstellen sollen, so erscheinen einfarbige Diapositive als ungünstig.

Schwarze Photographien geben nur einen unvollkommenen Begriff des Aussehens solcher Präparate, welche meistentheils sehr lebhafte Farbentöne besitzen; es war daher von Interesse, ein Verfahren zu suchen, welches die viel getreuere Reproduction derselben auf mechanischem Wege gestattet.

Es ist uns gelungen, diesen Zweck zu erreichen und auf leichte Art zweierlei Farben zu erhalten, indem wir die photographischen Verfahren mit der Methode mikroskopische Laternbilder zu färben, vereinigten.

---

1) Photogr. Corresp. 1890. S. 475.

Die besten Bilder erhielten wir, indem wir auf folgende Weise vorgingen: Wir haben das sogen. Pigmentpapier gewählt, worin aber wenig Farbe enthalten sein muss (es ist unabweislich nothwendig, dass die Positive sehr klar seien, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass ihre Farbe diejenige Färbung deckt, welche man denselben schliesslich geben will) und sensibilisiren in einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali in folgendem Verhältnisse:

Zweifach chromsaures Kali . .	25 Th.,
Wasser	650 „
Alkohol	350 „

Im Sommer muss die Flüssigkeit gekühlt werden, denn sie soll die Temperatur von 15 Grad nicht überschreiten. Nach 5 Minuten Einwirkung wird das Papier im Dunkeln und an einem staubfreien Orte zum Trocknen aufgehängt. Dann wird es im Copirrahmen unter dem Negative belichtet, wobei man sich an jene Vorschriften zu halten hat, welche für den Kohledruck gelten. Mit einem Worte, das Empfindlichmachen und das Copiren müssen mit allen jenen Vorsichten vorgenommen werden, welche der genannte Process vorschreibt, die wir aber hier nicht näher zu beschreiben für nöthig halten.

Die Dauer der Belichtung muss mit einem Photometer bestimmt werden. Wenn dieser anzeigt, dass die Belichtung genügend war, wird das Bild auf die gewöhnliche Weise auf einem dünnen, matten Glase, welches vorher vollkommen gereinigt wurde, entwickelt. Wenn das Bild, welches sich auf der matten Fläche des Glases befinden muss, ganz rein entwickelt ist, wird es sofort in kaltem Wasser gewaschen, dann durch 10 Minuten in Alkohol gelegt und getrocknet.

Wenn man diese Operationen richtig ausgeführt hat, wird man das Bild sehr schwach, zuweilen kaum sichtbar vorfinden.

Um dieselben zu färben, bereitet man sich wässerige Lösungen von Farben, wie sie für Mikrographien oder ähnliche Zwecke verwendet werden, wie Methylviolett und Blau, Enzianviolett, Alkaliblau, Magentaroth, Nacarat, Safranin, Malachitgrün etc.

Die Concentration, welche am passendsten befunden wurde, liegt zwischen 1 : 100 und 1 : 500, je nach der Löslichkeit und dem Färbevermögen der Substanz. Wenn diese nicht oder zu wenig im Wasser löslich sein sollte, löst man sie in einer geringen Menge möglichst schwachem Weingeist und giesst diese Tinctur dann in die nöthige Menge Wasser.

Man könnte natürlich ausser den oben angeführten Farbstoffen noch viele andere nennen, aber man darf nicht vergessen, dass die Mehrzahl der Anilinfarben im Lichte rasch ausbleicht, und alle Farben, welche diese Eigenschaft besitzen, sind für unsere Zwecke unbrauchbar.

Die Farbe, welche man als brauchbar befunden hat, wird über das Bild gegossen. In wenigen Secunden wird sie die Gelatine durchdrungen haben, welche sie zurückhält und nun eine lebhafte Farbe zeigen wird, ähnlich der, welche das mikroskopische Präparat zeigt, wenn man die Wahl des Farbstoffes richtig getroffen hat. Sollte der Farbenton zu intensiv geworden sein, wäscht man reichlich mit Wasser; meistens wird dies zwar langsam, aber regelmässig vor sich gehen, und man muss daher den Effect genau beobachten und zur rechten Zeit das Waschen unterbrechen. Dieses Waschen mit Wasser genügt meistens, wenn man Methylblau, Malachitgrün oder Nacarat verwendet. Wenn aber das Waschen mit Wasser nicht genügen sollte, behandelt man die Platte mit Alkohol. Die Entfärbung vollzieht sich damit viel schneller als mit Wasser; man muss daher bei der Beobachtung der Wirkung noch viel mehr Vorsicht gebrauchen.

Nach der Behandlung mit Alkohol muss immer eine Waschung mit gewöhnlichem Wasser folgen. Die Wirkung des Weingeistes ist besonders heftig beim Methylviolett und beim Magentaroth. Die Entfärbung geht aber beim Alkaliblau und beim Safranin viel schwieriger vor sich. Diese beiden Farbstoffe müssen daher in grösserer Verdünnung angewendet werden, um die Wirkung besser verfolgen zu können, und damit man nicht gezwungen wird, später zur Entfärbung zu schreiten.

Mit diesen Angaben ist es leicht, bei gewissen mikroskopischen Präparaten eine doppelte Färbung anzubringen, z. B. bei den Präparaten von Mikroben, welche meistens roth auf blauem Grunde sind.

Damit nun das positive Bild denselben Effect mache, behandelt man die Platte zuerst mit intensiver rother Farbe, welche aber später eine partielle Entfärbung zulässt. Die Lösung von Magenta 1:200 dürfte in diesem Falle am besten passen. Nach dieser Behandlung ist die Platte in allen Theilen gefärbt; man bemerkt aber, dass die Mikroben in dunklem Roth gefärbt sind, der Grund hingegen in hellem Roth.

Man muss nun zur partiellen Entfärbung schreiten, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, wenn dies für nöthig befunden wird. Wenn der Grund anfängt, die Farbe zu verlieren, beginnt man mit jener Farbe, welche den Grund bilden soll.

Man nimmt daher eine schwache, wässerige Lösung von Alkaliblau (Bleu coton) 1:500.

Das Korn des matten Glases, welches als Unterlage des Bildes dient, würde der Durchsichtigkeit des Positivs schaden; es ist daher für die Projection wichtig, dass man dieses Korn durch Anwendung eines Firnisses wieder verschwinden mache. Die auf die Wand geworfenen Bilder erscheinen dann viel brillanter.

Zu dem vorliegenden Zwecke scheint uns daher der folgende Firniss am passendsten:

Benzin	300 g,
Dammargummi . .	5 „

Man wendet denselben kalt an und giesst ihn so auf, wie Collodion. Es könnte das Firnissen eigentlich ganz unterlassen werden, wenn man statt matten Glases ein polirtes verwenden würde, aber mit letzterem kommt es zuweilen vor, dass die Gelatine sich während der Entwickelung ablöst.

Wenn die Bilder auf eine Wand projicirt werden, wird man finden, dass dieselben einen weitaus besseren Effect hervorbringen, als solche, welche mit den gewöhnlichen Methoden erzeugt wurden.

ACHTUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

VERSCHIEDENE VERWENDUNG VON PIGMENT-TRANSPARENTEN UND GLASBILDERN MIT HINTERLEGTER RÜCKSEITE. — HERSTELLUNG VON OPALBILDERN.

I. Pigment-Transparente als Fensterschmuck.

Pigmentbilder eignen sich sehr gut zu Glas-Transparenten für Fensterdecoration.[1]) Man überträgt die Pigmentbilder auf vorpräparirtes Glas (Gelatine und Chromat oder dergl., s. S. 430), wäscht, alaunirt und trocknet, wie oben (s. S. 432) beim einfachen Uebertragungsprocess auf Glas beschrieben wurde. Da man das Transparent sowohl von der Vorder- als von der Rückseite betrachten kann, so ist es einerlei, ob man richtige oder verkehrte Negative verwendet. Nach dem Trocknen montirt man das Glasbild über mattes Glas, indem man schmale Streifen von schwachem Carton an den Rändern oder Ecken dazwischen legt, damit die Pigmenschicht nicht gescheuert wird. Man hängt die Diapositive in geeigneten Metallrähmchen ans Fenster und benutzt häufig Gläser mit verschiedenen Randdecorationen.

Da die Beschaffung von matten, am Rande mit Dessin entsprechend versehenen geätzten Gläsern, wie man sie zu Fensterbildern mit Vorliebe verwendet, schwierig und kostspielig ist, so empfiehlt Stefanowski[2]) die Herstellung derselben mittels weissen Pigmentpapieres. Man copirt entsprechend Vignetten oder Dessins auf solchem Papiere, dessen Darstellung auf S. 359 beschrieben wurde. Das weisse Pigmentdessin wird auf einer collodionirten Glasplatte entwickelt und dann mittels vollkommen luftblasenfreier Abziehgelatine (s. S. 359) abgezogen. Nach dem Trocknen kann es eventuell mit gepulvertem Bimsstein matt geschliffen werden. Die Adjustirung der Pigmentbilder mit solchen Folien ist nicht schwierig.

---

1) Darauf hatte bereits Despaquis aufmerksam gemacht (Bull. Soc. franç. Phot. 1867. S. 124).

2) Phot. Corresp. 1877, S. 132.

II. Pigmentbilder auf Glas mit hinterlegtem rauhen Papier, Pyramidenkornpapier oder farbigem Papier.

Man erzielt sehr schöne Bildwirkungen, wenn man (wie Baron Nathaniel Rothschild zeigte[1]) Pigmentbilder auf Glas überträgt, dessen Rückseite mattirt ist und dann hinter das Glas rauhes Papier oder Pyramidenkornpapier legt. Hinter Rahmen machen die Bilder den Eindruck von Papierbildern, sind aber brillanter und zarter als letztere; die Halbtöne zeigen schönere Transparenz. Durch Anwendung schwach gefärbter Papiere kann man den Effect variiren. Z. B. machen sich Landschaftsbilder mit grünlichem Pigmentpapier in dieser Manier sehr gut.

III. Pigmentbilder auf Glas mit Silber- und Gold-Hinterlage.

Pigmentbilder auf Glas können mit Silber- und Goldpapier oder dergl. hinterkleidet werden, dessen Metallschimmer bei gewissen Gegenständen günstig wirkt und namentlich bei Reproduction von Metallgegenständen die Naturwahrheit des Bildes erhöht. Günstig wirkt der von Herrn Haberditzl in Wien (1895) angewendete Hinterguss mittels Collodions, dem man feinstes Aluminium- oder Goldbronce-Pulver einverleibt (in der Reibschale innig verrührt) hat; darüber kommt ein schützender Ueberzug mit weisser oder anders gefärbter Oelfarbe. Diese Art des Hintergiessens gibt den Bildern mehr Glanz, als Hinterlegen von Papier, weil in ersterem Falle inniger Contact der Silber- oder Goldschicht in allen Vertiefungen des Pigmentbildes erfolgt.

IV. Pigmentbilder auf Opalglas.

Sehr hübsche Effecte erzielt man durch Herstellung von Pigmentbildern auf Opalglas, welche sich sowohl als positive Bilder in Daraufsicht betrachten, als auch als Transparentbilder hergestellt werden können. Erstere sind schwächer zu copiren als letztere.

Man stellt solche Opalbilder in der Regel mittels der einfachen Uebertragung her und benutzt verkehrte Negative. Sehr hübsch machen sich die auf fein mattirte Opalgläser (nicht polirte) übertragenen Pigmentbilder; auf derartige Gläser kann man das copirte Pigmentbild unter Wasser ohne weitere Vorbereitung übertragen und dann in der beim einfachen Uebertragungsprocess (S. 426) angegebenen Manier anquetschen und entwickeln, waschen, alauniren, abspülen und trocknen. Die zart mattirten Opalgläser brauchen nicht vorpräparirt zu sein, wenn sie nur gut mittels Weingeist und eines Leinwandläppchens gereinigt waren.

Verwendet man polirte Opalgläser für einfache Uebertragung, so polirt man dieselben mit Talk (Federweiss), wonach man das Pigment-

1) Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1895. S. 514.

bild in der bei der Herstellung von Glasbildern beschriebenen Weise übertragen kann; oder man präparirt die Opalplatten mittels Chromatgelatine (s. S. 430), oder Chromalaun-Gelatine (s. S. 429), oder Collodion (s. S. 431) vor.

Pigmentbilder auf mattirtem Opalglase zeigen schöne künstlerische Effecte. Glänzende Opalbilder lassen sich zur Imitation von eingebrannten Emailbildern verwenden.

Bilder auf Opalglas lassen sich auch mittels doppelter Uebertragung herstellen; dies wird in jenen Fällen erforderlich sein, wenn man gewöhnliche Negative benutzt und ein Opalbild wünscht, bei welchem rechts und links in der richtigen Lage erscheint (bei der einfachen Uebertragung erscheint bekanntlich rechts und links verkehrt, wenn man gewöhnliche Negative benutzt). Zur doppelten Uebertragung auf Opalglas wird zunächst ein Pigmentbild auf eine provisorische Unterlage von Entwickelungspapier (s. S. 408) übertragen, entwickelt (wie beim Doppelübertragungsprocess von Papier auf Papier), gewaschen, getrocknet und mittels nachfolgender Operationen zum zweiten Male auf Opalglas übertragen.

A. Uebertragungslösung für Opalbilder.

Man stelle eine Lösung von 1 Unze Nelson'scher Gelatine No. 1 in 20 Unzen Wasser her, indem man die Gelatine zuerst in dem kalten Wasser anweicht und dann eine gelinde Erwärmung vornimmt, bis die Auflösung erfolgt. In einem anderen Gefäss löse man 20 Gran Chromalaun in einer Unze warmen Wassers auf. Diese Lösung wird dann in einem ganz dünnen Strahl in die Gelatinelösung gegossen, wobei man in einem fort tüchtig umrührt.

B. Uebertragungsverfahren.

Das gehörig gereinigte Opalglas wird dann in eine mit der so erhaltenen Lösung gefüllte Cuvette gebracht, oder man legt es auf eine horizontale Unterlage und giesst von der warmen Flüssigkeit so viel auf die Platte, als diese zu halten fähig ist. Unterdess ist das auf der vorläufigen Unterlage befindliche Bild in kaltem Wasser aufbewahrt gewesen. Es werden nun die beiden Oberflächen zusammengebracht, worauf man mit dem Quetscher leicht andrückt, um die überflüssige Lösung zu entfernen; dann lässt man trocknen.

Wenn dies vollkommen geschehen ist, kann die vorläufige Unterlage abgelöst werden, wobei das Bild fest an dem Opalglase haften bleibt. Die Ränder und Ecken können dann mittels eines weichen Schwammes und warmen Wassers gereinigt werden, wenn es Vignetten sind, und

die Schatten kann man nahezu in jedem beliebigen Umfange mittels Farbenwischers oder feinen Bimssteinpulvers modificiren, sobald das Bild trocken ist.

C. Charakteristische Eigenthümlichkeiten der Opalbilder.

Von guten Negativen erhält man Opalbilder, die eine eigenartige Schönheit aufweisen; sie sehen ausserordentlich weich und zart aus und lassen sich in sehr umfangreicher Weise künstlerisch behandeln, sowohl in monochromatischer wie in farbiger Manier; ausserdem können sie derart bearbeitet werden, dass sie sowohl in reflectirtem wie in durchgelassenem Lichte sichtbar sind.

V. Imitation von eingebrannten photographischen Emailbildern mittels Pigmentdruckes.

Stellt man einen Pigmentdruck auf Opalglas, Email oder einer anderen geeigneten Unterlage her und überzieht ihn mit Bernstein- oder Copalfirniss, wonach man in Trockenöfen auf 70 bis 90 Grad während einiger Stunden erhitzt und langsam abkühlen lässt, so erhält man glänzende Bilder.[1]) Diese Operation wird mehrere Male wiederholt. Im Bedarfsfalle kann die mit einem Pinsel aufgetragene Firnissschicht mit feinstem Bimssteinpulver, dann Tripel und Oel und endlich Kreidepulver polirt werden; nach dieser Operation erscheint die Schicht sehr eben und glänzend. Wenn man diese Methode nach Art der japanesischen Lackarbeiten zu Decorationszwecken verwendet, kann man hübsche Resultate erzielen.[2])

1) Eder's Jahrbuch für Photographie für 1893. S. 499.
2) Photogr. Wochenblatt 1895. S. 293.

NEUNUNDFÜNFZIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG VON DUPLICATNEGATIVEN MIT HILFE DES PIGMENTVERFAHRENS. — ABZIEHEN VON PIGMENT-DIAPOSITIVEN ODER NEGATIVEN VOM GLASE.

I. Herstellung von richtigen oder verkehrten Negativen mit Hilfe des Pigmentdruckes.

Will man Negative vervielfältigen, so kann das Pigmentverfahren gute Dienste leisten. Man wird zunächst ein Pigmentdiapositiv auf einer Spiegelplatte in der bekannten Weise erzeugen; das Diapositiv soll zart sein und alle Details wiedergeben. Man wird danach nunmehr ein Contactnegativ im Copirrahmen oder in der Camera mittels Bromsilber- oder nasser Collodionplatten herstellen; in Reproductionsanstalten schlägt man meistens den letzteren Weg ein, weil die nasse Collodionplatte im Bedarfsfalle leicht vom Glase abzuziehen und als verkehrtes Negativ zu benutzen ist.

Man kann aber auch vom Pigmentdiapositiv durch nochmaliges Copiren auf Pigmentpapier ein Duplicatnegativ erhalten. Das Diapositiv ist meistens so wie es ist (unverstärkt) zum Copiren verwendet; copirt es jedoch zu flau, so verstärkt man es mittels übermangansauren Kalis (s. S. 435). Das hiervon copirte Pigmentnegativ wird auf einer collodionirten Glasplatte entwickelt und bedarf meistens der Verstärkung mit übermangansaurem Kali, wenn man brillante Copien zu erhalten wünscht.

Wird ein verkehrtes Pigmentnegativ verlangt, so kann man das Diapositiv in der auf S. 446 angegebenen Weise abziehen und umkehren, oder auch das fertige Negativ in derselben Weise behandeln.

Die Herstellung von Duplicatnegativen mit ausschliesslicher Verwendung von Pigmentdruck ist weniger häufig angewendet als die schliessliche Anwendung des Silberverfahrens.

II. Abziehen von Pigment-Transparenten (Diapositiven oder Negativen) vom Glase mittels Ledercollodions.

Mitunter ist es erwünscht, Pigment-Transparente (sei es Diapositive oder Negative) in Form von Folien vom Glase abzuziehen, um das Transparentbild in verkehrter Lage zu erhalten; das ist z. B. nothwendig, wenn man nach einem verkehrten Diapositiv mittels des Pigmentverfahrens ein Negativ erzeugen soll, wie man es für Lichtdruckzwecke braucht, oder wenn man nach einem richtigen Diapositiv ein verkehrtes abgezogenes Negativ herzustellen hat.

In diesem Falle polirt und reinigt man eine Glasplatte, reibt sie gut mit Talk (Federweiss) oder auch Benzin-Wachslösung ab und übergiesst mit Ledercollodion[1]), d. i. ein mit Ricinusöl versehenes Collodion. Man stellt Ledercollodion her durch Mischen von

2proc. Rohcollodion . .	100 Th.,
Ricinusöl	$1^1/_2$ Th.

Hiermit überzieht man die Glasplatte, lässt allen Ueberschuss ablaufen und in aufrechter Stellung trocknen, was über eine Stunde Zeit beansprucht.

Auf die mit Ledercollodion überzogenen Platten wird mittels einfacher Uebertragung das Pigmentdiapositiv entwickelt, event. mit übermangansaurem Kali verstärkt (s. S. 435), dann getrocknet und mittels sogen. Abziehgelatine (200 g mittelweiche Gelatine, 1200 ccm Wasser, 30—40 ccm dickes Glycerin) übergossen, indem man die Platte auf ein Nivellirgestell horizontal stellt und die warm gelöste, durch Flanell filtrirte Flüssigkeit einige Millimeter hoch aufgiesst, erstarren lässt und an einem luftigen Orte trocknet. Man schneidet dann die Ränder aus, zieht vom Glase herunter und legt die Collodionseite auf die etwa später zu verarbeitenden lichtempfindlichen Schichten auf.

---

1) Ueber Pigmentbilder auf Ledercollodion vergl. Phot. Archiv 1868. S. 66 und 139. — Auch Despagnis hatte Ledercollodion statt des gewöhnlichen Collodions im Pigmentübertragungsprocess benutzt (Bull. Soc. franç. 1869. S. 9, 104 und 144).

SECHZIGSTES CAPITEL.

PIGMENTBILDER AUF GLIMMER ODER FILMS.

Schon in den ersten Anfängen des Pigmentverfahrens dachte man daran, die Pigmentgelatinemasse auf dünne, durchsichtige Unterlagen, wie Glimmer (oder Collodion,[1]) aufzutragen, damit man die chromirte Pigmentschicht von rückwärts (durch die transparente Unterlage hindurch) belichten kann, wonach man beim Entwickeln mit warmem Wasser unmittelbar auf der Unterlage ein Halbton-Pigmentbild entwickeln könne, ohne dass eine Uebertragung auf eine andere Fläche erforderlich wäre. Dieser Versuche wurde bereits gelegentlich der Schilderung der Geschichte des Pigmentverfahrens auf Seite 314 Erwähnung gethan. Es arbeiten insbesondere Davies (s. S. 314), dann Placet und Despaquis[2]) in dieser Richtung, jedoch erkannten schon diese Experimentatoren, dass es schwer sei, grössere Bilder auf diese Weise zu erhalten.[3]) Nach mehrfachen Versuchen von verschiedenen Seiten, welche in neuerer Zeit insbesondere von Raphael in Breslau ausgingen,[4]) wurde dieser Process zu Gunsten des Uebertragungsprocesses verlassen.

Man kann auch Pigmentbilder von gewöhnlichem Pigmentpapier auf präparirte Glimmerfolien übertragen [einfacher Uebertragungsprocess, analog der einfachen Uebertragung auf Glas, indem man die Glimmerfolien mittels Gelatine und Chromat (s. S. 430) vorpräparirt und dann in der bekannten Weise (s. Capitel LVI) die Uebertragung vornimmt.]

Pigmentbilder auf Glimmer haben weder in der einen noch in der anderen Form eine nennenswerthe Verwendung gefunden.

---

1) Celluloïd-Films würden ähnliche Dienste leisten.

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1867. S. 170, 172 und 227.

3) Glimmer ist schwer in grossen tadellosen Flächen zu erhalten; er ist auch ziemlich brüchig.

4) S. Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1892. S. 454 und für 1893. S. 592.

EINUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

PIGMENTBILDER AUF ELFENBEIN ALS UNTERLAGE FÜR MINIATURMALEREI. — PIGMENTBILDER AUF ELFENBEIN-IMITATION (CELLULOID), SOWIE AUF HOLZ.

Man erzielt sehr schöne Effecte durch Uebertragen eines Pigmentbildes auf Elfenbein, wie man es zur Herstellung von Miniaturgemälden verwendet. Es müssen gute Platten von Elfenbein ausgewählt werden, welche auch nach dem Eintauchen in Wasser frei von Rissen und Löcher sind, denn derartige Fehler werden mitunter mittels einer weissen Substanz täuschend ausgefüllt.

Das Elfenbein wird zunächst mittels eines feinen Korkes, ein wenig Wasser und etwas feinem Ossa-Sepiapulver[1]) sorgsam abgerieben, wodurch die Oberfläche zart mattirt ist; man spült dann mit destillirtem Wasser ab und reibt mit einem reinen Tuche trocken.[2])

Pigmentbilder auf Elfenbein sollen stets mittels des doppelten Uebertragungsprocesses hergestellt werden, weil die durch einfache Uebertragung hergestellten Elfenbein-Pigmentbilder zufolge der unmittelbaren Berührung mit dem chromirten Pigmentpapier leicht gelbe Flecken bekommen[3]) und dadurch Schaden leiden würden.

Es wird also ein Pigmentbild auf Entwicklungspapier (s. S. 408) für den doppelten Uebertragungsprocess entwickelt (z. B. auf flexible support der Autotype Comp.) und dann mit einem fehlerfreien Stück Elfenbein, Schicht gegen Schicht, in die auf Seite 443 beschriebenen Chromalaun-Gelatinelösung getaucht und zusammengelegt, herausgehoben und mittels des Quetschers in der üblichen Weise (s. S. 343) zusammengepresst. Dann lässt man trocknen, wonach das Entwicklungspapier in der Regel von selbst abspringt oder abgezogen werden kann.

---

1) Oder Bimssteinpulver (Phot. News 1872 S. 199).

2) Wir folgen hier der Sawyer'schen Beschreibung (A B C, Guide to the making of autotype prints in pigments. 1893. S. 63.

3) Die Chromflecken, welche das Elfenbein schädigen, kann man allerdings vermeiden, wenn man das chromirte Papier vor dem Anquetschen gut wäscht.

Nach Geldmacher genügt es, das Elfenbein früher mit Chromalaun-Gelatine (analog der Glasplatten, s. S. 429) zu überziehen und dann die Uebertragung unter Wasser vorzunehmen.[1])

Solche Bilder auf dünnen Elfenbeinplättchen lassen sich sehr schön coloriren; man legt die breiten Farbentöne von rückwärts an und überarbeitet eventuell das Bild sorgfältig von vorn. Die Bildschicht kann auch gefirnisst oder mit Schellack-Alkohol-Lösung polirt werden.

Seit einigen Jahren wird Celluloïd in Plattenform von der eigenthümlich geäderten Zeichnung und gelblichen Farbe des Elfenbeins erzeugt, welches als Elfenbein-Imitation verwendet wird. Pigmentbilder lassen sich darauf ohne Schwierigkeit mittels des einfachen Uebertragungsprocesses herstellen, ohne dass eine besondere Vorpräparation der Celluloïdschicht erforderlich wäre; das Celluloïd ist vollkommen indifferent gegen Wasser und ist auch den Chromflecken weniger zugänglich, welche echte Elfenbeinplatten beim Uebertragen der chromirten Pigmentschicht leider leicht annehmen.

Pigmentbilder auf Holz.

Mitunter verwendet man die Uebertragung von Pigmentbildern auf Holz, welche analog der Uebertragung auf Elfenbein vorgenommen werden kann. Lamy[2]) überzieht die Holzfläche zuvor mittels einer warmen 8—10proc. Auflösung von Gelatine in Wasser, trocknet, taucht dann das Holzstück in kaltes Wasser, dann einige Secunden in warmes Wasser von 30 Grad C. (um die Gelatine klebrig zu machen), dann wieder in kaltes Wasser. Dann legt man das auf gewachstem oder kautschukirtem Entwickelungspapier entwickelte Pigmentbild auf und stellt aufrecht zum Trocknen hin, wonach man in der entsprechenden (auf S. 406) und 417 genau beschriebenen Weise) das Papier ablöst. Schliesslich kann man das fertige Pigmentbild mittels Alaunlösung härten.

F. W. Geldmacher[3]) empfiehlt möglichst helles Holz, welches sehr sauber geschliffen, mit dünnem Gelatine-Untergrund versehen und wieder getrocknet wird. Das auf Entwickelungspapier fertiggestellte Pigmentbild wird aufgequetscht, getrocknet und das Papier heruntergezogen. Wenn das Bild etwas eingeschlagen oder stumpf aussieht, so kann man es mit Schellackpolitur lebhaft und brillant machen. Man kann sogar auf senkrecht feststehendem Getäfel Pigmentbilder mit Hilfe dieses Uebertragungsprocesses anbringen.

---

1) Eder's Jahrbuch, Bd. 1, S 127.

2) Lamy, Nouvelle Instruction pour l'emploi du papier au charbon 1881. S. 233.

3) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1887. S. 127.

ZWEIUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

EINCOPIREN VON WOLKEN ODER HINTERGRÜNDEN IN PIGMENTBILDERN.[1])

I. Eincopiren von Luft- und Wolken-Effecten beim Kohledruck.

Da man beim Kohldruck den Nachtheil hat, dass man nicht sehen kann, wie weit die Arbeit gediehen ist, so galt es, Mittel und Wege ausfindig zu machen, welche Effecte erzielen lassen, die zwar bei der Silberphotographie leicht zu bekommen sind, beim Kohledruck dagegen besondere Verfahren nothwendig machen.

So ist es bei Herstellung von Landschaftsbildern häufig nöthig, Wolken-Effecte mittels eines besonderen Negativs aufzudrucken. Das macht jedoch keine Schwierigkeiten, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man hält das mit einem Stück weissen Papiers bedeckte Landschaftsnegativ gegen das Licht, zieht auf dem Papier die Trennungslinie zwischen Himmel und Vordergrund mit einem schwarzen Bleistift nach, legt diese Zeichnung auf ein Stück gelbes Papier und drückt auf dieses die Zeichnung mit irgend einem stumpfen Gegenstande durch, schneidet sie dann mit der Schere aus und richtet die Ränder genau der Grösse des Negativs entsprechend her. Dann sucht man das Wolkennegativ aus und legt auf dasselbe das Landschaftsnegativ, so dass die gewünschten Wolken-Effecte in der Luftpartie erscheinen. Mittels eines Stückes schwarzer Kreide, die leicht abfärbt, fährt man dann auf den Kanten des Landschaftsnegativs entlang, so dass man die genaue Lage desselben auf dem Wolkennegativ markirt. Nun legt man einerseits den weissen Ausschnitt, welcher der Luftpartie entspricht, auf die Rückseite des Landschaftsnegativs, andererseits den dem Vordergrund u. s. w. entsprechenden Ausschnitt auf die Vorderseite des Wolkennegativs, wobei die Umrisszeichnung des Landschaftsnegativs den Anhalt für die richtige Auflegung bietet.

---

1) Nach „The A B C Guide to permanent Photography“ 1893. S. 76.

Nun kann der Druck beginnen, wobei einerseits die Luftpartie des Landschaftsnegativs, andererseits auch der Vordergrund des Wolkennegativs durch eine Maske verdeckt ist.

Man schneidet nun ein Stück lichtempfindliches Papier von genau der Grösse des Landschaftsnegativs zurecht und bedruckt dasselbe in der gewöhnlichen Weise. Ist es hinlänglich exponirt, so bringt man die Copie auf das Wolkennegativ, wobei man sie nach den gezogenen Linien, welche genau Grösse und Lage des Landschaftsnegativs wiedergeben, zurechtschiebt. Das Ganze bringt man dann in den Rahmen, und fährt mittels eines Stückes Cartonpapier leicht über die Trennungslinie zwischen Himmel und Vordergrund auf und nieder, um sie weicher zu machen. Die Exposition braucht bei gutem Lichte nur eine kurze zu sein, und die ganze Procedur ist in der Praxis leicht und einfach durchzuführen.

II. Eincopiren von Hintergrundpartien.

Diese Aufgabe ist sehr einfach zu lösen. Man nimmt nämlich ein Stück weisses Papier, legt es auf die Vorderseite des Negativs und hält beide gegen das Licht; dann zieht man sorgfältig den Umriss der Figur oder so viel davon, wie man will, nach, legt diese Zeichnung auf dünnes, gelbes Papier und drückt sie auf dieses mittels eines stumpfen Griffels durch, so dass die Umrisslinie auf dem Papier sichtbar ist.

Mit einer Schere schneidet man diesen Umriss sorgfältig aus und klebt die so erhaltene Hintergrundmaske mittels einiger Tupfen dicker Kautschuklösung in ihrer richtigen Lage auf der Vorderseite des Negativs auf. Nun kann der Druck ausgeführt werden.

Es wird dazu aus dem lichtempfindlichen Papiere ein Stück ganz genau von der Grösse des Negativs ausgeschnitten und derart auf das Negativ gelegt, dass die Ränder des Papieres genau mit denen des Negativs zusammenfallen; es lässt sich dies sehr gut dadurch erreichen, dass man das Negativ zuerst mit der linken oberen Ecke und der linken Seite dem Rahmen anpasst und dann das lichtempfindliche Papier so einlegt, dass sie auch die linke obere Ecke und die linke Seite des Rahmens berührt. Nachdem in der gewöhnlichen Weise exponirt worden ist, wird das Negativ aus dem Rahmen herausgenommen. Nun bringt man auf die Oberseite der Figurenmaske einige Tropfen der Kautschuklösung und bringt dann die Maske auf das Negativ, wobei man sie dem Hintergrunde anpasst. Wenn das Ganze in die richtige Lage gebracht und nun so das Negativ ganz bedeckt ist, wird das Papier, welches schon die Copie der Figur aufweist, sehr sorgfältig aufgelegt, so dass ihre

Kanten genau auf denjenigen des Negativs aufliegen; darauf drückt man das Papier gegen die Figurenmaske, welche mit der Kautschuklösung versehen worden ist, und überlässt das Ganze 2—3 Minuten sich selbst. Dann kann man das Papier zusammen mit der Figurenmaske aufheben, welche letztere dem Papiere genau derart anhaftet, dass sie die Figur bedeckt. Nun wird das Ganze unter ein Stück klares Glas gebracht, der Aufdruck des Hintergrundes ausgeführt und Alles, was sonst noch nöthig erscheint, besorgt.

Die Kautschuklösung muss sehr dick sein; eine Schädigung der Copie ruft sie in keiner Weise hervor, wenn vor dem Entwickeln das, was von ihr zurückgeblieben ist, mit dem Finger oder mittels eines weichen Tuchlappens abgerieben wird.

III. Pigmentbilder auf Zeichenpapier oder rauhem Whatman-Papier.

Die Herstellung von Pigmentbildern in verschiedenen Farbentönen (Röthel, Sepia, Schwarz) auf mehr oder weniger rauhen oder gekörnten Bildern gestattet die Erzielung hübscher, künstlerischer Effecte. Da man die Bilder unmittelbar auf beliebig grosse Stücke von solchem Papier mit entsprechend breitem, weissem Rande herstellen kann, ohne dass man sie zuschneidet und separat aufzukleben hätte, so präsentiren sich solche Pigmentbilder sehr gut. Die Londoner Autotype Comp. bringt solches rauhes, dickes, einfaches Uebertragungspapier unter dem Namen „Etching-Paper — single Transfer“ bis zum Bogenformat in den Handel, welches sehr empfehlenswerth ist.[1])

Wenn es auch bequemer ist, sich solche stumpfe Uebertragungspapiere fertig zu beziehen, so bereitet die Selbspräparation auch keine besonderen Schwierigkeiten; man bestreicht nämlich das Papier mit alaunhaltiger Gelatine, wie auf Seite 388 beschrieben wurde.

Man copirt die Pigmentpapiere wie gewöhnlich, weicht das vorpräparirte Zeichenpapier in kaltes Wasser, legt das gleichfalls eingeweichte Pigmentpapier (s. S. 393 beim einfachen Uebertragungsprocess) darauf, quetscht an, lässt während $^1/_2$ Stunde leicht beschwert liegen, entwickelt, wäscht in kaltem Wasser, badet in einer Alaunlösung (s. S. 401), welche jedoch etwas länger einwirken muss, als bei dünnen Uebertragungspapieren, weil die dicken Zeichenpapiere die etwa eingedrungenen Chromsalze schwierig abgeben; es dürfen im durchfallenden Lichte keine gelben Flecken in den Papieren bemerkbar sein.

---

1) Das von der englischen Autotype Comp. in den Kunsthandel gebrachte Werk: „Alfred Stevens and his work“ ist auf solchem Papier im Pigmentdruck hergestellt.

Mitunter kommt es vor, dass die Zeichenpapiere, wenn man sie unmittelbar nach der Entwickelung für längere Zeit in der Alaunlösung badet, schwammig und mürbe werden, so dass sie sich schwer handhaben lassen. In diesem Falle taucht man die Pigmentbilder nur für kurze Zeit ein, trocknet und badet dann erst für längere Zeit in der Alaunlösung, bis jede Spur des gelben chromsauren Salzes entfernt ist.

Pigmentbilder auf Zeichenpapier sind nicht nur an und für sich sehr hübsch, sondern geben auch eine gute Unterlage für Crayonzeichnungen oder Aquarellmalerei etc.

IV. Pigmentbilder auf Malerleinwand und Seide.

Es lassen sich Pigmentbilder auf Malerleinwand übertragen, was bereits seit vielen Jahren bekannt, von verschiedenen Seiten praktisch ausgeführt und beschrieben wurde.[1]) Eine praktische Methode beschreiben Liesegang[2]), Lamy[3]) u. A. Man benutzt den einfachen Uebertragungsprocess. Die gewöhnliche Malerleinwand zieht man auf ein Brett, schlägt sie um und befestigt die Ränder hinten mit Heftnägeln. Die Oberfläche wird dann mit einer in Sodalauge getauchten harten Bürste so lange gerieben, bis die Leinwandfaser zu Tage tritt, doch lässt man soviel von der Grundirungs-Präparation darauf, dass die Zwischenräume zwischen den Fäden gefüllt bleiben. Nach dem Abwaschen und Trocknen überzieht man gleichmässig und dünn dreimal mit Chromalaun-Gelatine[4]) (20 g Gelatine, 400 ccm Wasser, gemischt mit 1 g Chromalaun in 20 ccm Wasser); nach jedem Auftragen lässt man trocknen. Das Pigmentbild, welches man in der gewöhnlichen Weise auf Entwickelungspapier hergestellt hat, lässt man nicht trocknen, sondern legt es nass, unter Vermeidung von Luftblasen auf die mit kaltem Wasser übergossene Leinwand, quetscht auf, lässt trocknen und zieht das Papier ab.

Benutzt man als Entwickelungspapier das Hanfstängl'sche Kautschukpapier (s. S. 409), so quetscht man das darauf entwickelte Pigmentbild mit der gelatinirten, d. i. mit 8—10proc. Gelatinelösung

---

1) Despagnis legte Pigmentbilder auf Malerleinwand am 4. Decbr. 1868 der Pariser photographischen Gesellschaft vor, welche durch Uebertragung der Pigmentschicht auf Ledercollodion und Befestigen auf gelatinirte Leinwand erhalten waren (Bull. Soc. franç. Phot. 1868). Auch Blair legte ähnliche Bilder vor (Bull. Soc. franç. 1870. S. 121). — Die Leinwand wurde auch mit Schellack für diesen Zweck präparirt (Phot Archiv. 1870. S. 6).

2) Liesegang, Der Kohledruck 1893. S. 104.

3) Lamy, Nouvelle Instruction pour l'emploi du papier au charbon. 1881. S. 230.

4) Vergl. Seite 429.

bestrichenen Malerleinwand unter Wasser zusammen, und löst das Papier mittels Benzins ab (Lamy).

Auf feinem Atlas haftet nach Geldmacher der Pigmentdruck ohne jede Vorbereitung.

V. Vergrösserungen in der Solarcamera mittels des Pigmentverfahrens.

In früheren Jahren, als die Herstellung von Vergrösserungen mittels Bromsilbergelatine-Papiers sowie unter Anwendung grosser Emulsionsnegative nicht bekannt oder wenig ausgebildet war, vergrösserte man hie und da direct auf Pigmentpapier in der Solarcamera (s. Bd. I, Abth. II, S. 661). Das Pigmentbild wird dann wie gewöhnlich auf Papier übertragen. Monckhoven schlug einen etwas veränderten Vorgang ein. Er legte das chromirte Pigmentpapier auf eine collodionirte und dann in Wasser getauchte Glasplatte, liess trocknen, belichtete durch das Glas hindurch in der Solarcamera, entwickelte das Pigmentbild, alaunirte es und presste Uebertragungspapier (vergl. S. 419) auf, wonach die Vergrösserung vom Glase auf Papier abgezogen wurde.[1])

Da man Pimentbilder im Vergrösserungsapparat nur mittels der Solarcamera oder mit stärkstem elektrischen Bogenlicht auscopiren kann, so verwendet man diese Methode selten oder gar nicht mehr. Will man Pigmentvergrösserungen herstellen, so ist es besser, nach vergrösserten Negativen Contactcopien herzustellen.

1) Phot. Corresp. 1879. S. 31.

DREIUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

COLORIRTE ODER POLYCHROME PIGMENTBILDER. — COMBINATION DES PIGMENTDRUCKES MIT DEM ALBUMIN-COPIRVERFAHREN.

Die leichte Möglichkeit, dem Pigmentpapier beliebige Farbentöne zu ertheilen, brachte frühzeitig die Idee zum Entstehen, durch Combination mehrerer Pigmentdrucke polychrome Reproductionen zu erzeugen.

Ducos du Hauron suchte im Jahre 1869 „Photographien in natürlichen Farben“ im Dreifarbendrucke[1]) mittels des Pigmentverfahrens herzustellen. Er nahm an, dass die drei Hauptfarben Roth, Gelb und Blau seien. Er stellte durch Vorschalten von gelbgrünen, violetten und orangefarbigen Gläsern vor das Objectiv dreierlei Negative her und erzielte diese mit dreierlei gefärbtem Pigmentpapiere, wovon jedes eine zur Farbe des vorgeschalteten Glases complementäre Färbung hatte. Das Negativ, welches hinter gelbgrünem Glase erhalten war, gab eine positive rothe Copie, das hinter violettem Glase ein gelbes, das orangefarbige ein blaues positives Pigmentbild. Diese dreierlei gefärbten Pigmentbilder, übereinander gebracht, sollten die Photographie in natürlichen Farben geben. Trotz der vielen Schwierigkeiten, welche das Verfahren bot, setzte Ducos du Hauron seine Versuche fort und stellte auch im Jahre 1877 im Palais de l'Industrie derartige farbige Pigmentbilder aus, bei welchen allerdings die Umrisse nicht vollkommen aufeinander passten und sich die Einzelbilder nicht gut deckten. Im Jahre 1878 publicirte er seine Methode mit einigen weiteren Verbesserungen in einer eigenen Broschüre.[2]) Er stellte mit Hilfe von farbigen Gläsern (orange, grün und violett), welche er vor das Objectiv brachte, entsprechende Negative her, in welchen nur gewisse Farben zur Geltung

1) Ducos du Hauron: „Ein neuer heliochromischer Process“ (Phot. Corresp. 1869. S. 197; Bull. Soc. franç.; Phot. News). — Ueber Geschichte des Dreifarbendruckes s. Eder (Jahrb. f. Photogr. und Reproductionstechnik für 1895. S. 329).

2) Abgedruckt im Phot. Archiv 1878. S. 109, 124 u. ff.

kamen; danach copirte er Pigmentbilder, und zwar in drei Farben: Carmin, Berlinerblau und Goldgelb. Diese drei farbigen Bilder werden übereinander gelegt; es ist aber sehr schwierig, sie zum Passen zu bringen, weil die drei verschiedenen Pigmentpapiere sich im Wasser verschieden dehnen, trotz aller Vorsichtsmassregeln (gleichmässige Temperatur des Wassers, gleichartige Richtung der Faserung im Papiere etc.). Am besten wirkt Anwendung von 90proc. Alkohol zum Einweichen der copirten Pigmentpapiere (dreistündige Einwirkung), welcher genug Wasser enthält, um das Pigmentpapier aufzuweichen; die Glasplatte, auf welche man das Pigmentpapier dann anquetscht, wird zuvor mit gekochtem Leinöl, das mit der 10fachen Menge Benzin verdünnt ist, in dünner Schicht überzogen und durch 24 Stunden getrocknet, wodurch die Adhäsion begünstigt wird.

Dann erst entwickelt man jedes der farbigen Pigmentbilder für sich, wonach man sie mittels eines Uebertragungsverfahrens alle übereinander auf eine Papierunterlage überträgt. Ducos du Hauron stellte nicht nur Papierbilder, sondern polychrome Glasdiapositive mittels dieses Verfahrens her.

Vidal in Paris erkannte die enormen Schwierigkeiten, welche das Ducos'sche Verfahren der Ausübung entgegensetzt und benutzte einen chromolithographischen, farbigen Unterdruck, darauf legte er ein Pigmentbild in neutralem Farbenton, um dem Bilde Halbtöne und Kraft in den Schatten zu geben. Das Passen der Bilder erreichte Vidal in der Art, dass er nach einem Originale identische Negative herstellte, einzelne Stellen (welche den hauptsächlichsten Farben entsprachen) durch Retouche deckte und dann entsprechend viele Steine photolithographisch bedruckte, als er Farben benöthigte. Diese gewöhnliche farbige Lithographie diente als Untergrund für den darüber anzubringenden Pigmentdruck. Mittels dieser Methode erzeugte Vidal in den 70er Jahren Reproductionen von Emaillen, alten Bijouterien, Porzellanarbeiten etc., welche prächtige Effecte gaben. In den graphischen Sammlungen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien befinden sich unübertrefflich schöne farbige Reproductionen, welche von Prof. Vidal hergestellt wurden.

I. Polychrome Pigmentdiapositive.

In neuerer Zeit versuchte Vidal[1]) die Herstellung von polychromen Diapositiven nach dem Principe des Dreifarbendruckes. Er stellt zunächst dreierlei Negative her. Eines für blaue Strahlen: Das davon stammende

1) Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1892. S. 454.

Pigmentdiapositiv wird mit Anilingelb oder Pikrinsäure gelb gefärbt. Das zweite für gelbgraue Strahlen; das entsprechende Diapositiv wird mit Carminroth oder Anilinroth gefärbt. Das dritte Negativ für rothe Strahlen, das dazu gehörige Diapositiv wird blau gefärbt. Alle drei hier erwähnten Pigmentdiapositive werden auf sehr dünnen Folien (z. B. Glimmer, Celluloïd) copirt und dann übereinander gelegt. In der Durchsicht erscheint das combinirte Diapositiv polychrom.

II. Herstellung polychromer Diapositive mittels pigmentfreier Chromat-Gelatineschichten, welche nachträglich gefärbt werden.

Der Vollständigkeit halber soll im Anschluss an die vorhin beschriebene Methode der Herstellung polychromer Dreifarben-Pigmentdiapositive auch jener Methode Erwähnung gethan werden, welche auf der Verwendung pigmentfreier Chromat-Gelatineschichten in nachträglicher Färbung derselben beruhen. Es findet hier ein anderer als der auf Seite 362 beschriebener Process statt.

Wird eine Schicht von Chromatgelatine belichtet und mit Wasser ausgewaschen, so bleiben die nicht belichteten Stellen in Wasser löslich und saugen wässerige Flüssigkeiten (z. B. u. A. auch Farbstofflösungen) leicht ein, während die belichteten Stellen unlöslich geworden sind und wässerige Flüssigkeiten abstossen oder nur schwer annehmen. Man kann nach dieser Methode, unter Benutzung der für Dreifarbendruck üblichen Negative, drei den Grundfarben entsprechende Copien herstellen, mit rothen, gelben und blauen Farbstoffen färben, übereinander legen und als Laternenbilder verwenden.

Der erste, welcher solche farbige Laternenbilder der Oeffentlichkeit vorführte und das Princip der Herstellung derselben veröffentlichte, dürfte Ives gewesen sein. Derselbe stellte dieselben Anfangs 1895 gelegentlich der Versammlung der Gesellschaft der Amateurphotographen in New York aus.[1]) Ives benutzte drei Copien auf Bichromatgelatine ohne Pigment, welche er nach dem Auswässern in rothe, gelbe oder blaue Farblösungen tauchte. Dann zog er die Gelatineschichten vom Glase ab, passte sie übereinander und schloss sie in Gläser ein.

Auch die Brüder A. und L. Lumière in Lyon legten Anfangs 1895 der Pariser Akademie der Wissenschaften die Beschreibung eines ganz ähnlichen Processes vor.[2]) Dieselben verwenden jedoch keine reinen Bichromat-Gelatineschichten, sondern benutzen z. B. Gemische von

1) St. Louis Photographer, Februar 1895; Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 418.
2) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 160.

10proc. Gelatinelösung, 5 Proc. Ammoniumbichromat und 5 bis 10 Proc. Bromsilbergelatine-Emulsion, womit sie eine Glasplatte übergiessen, trocknen und copiren. Durch den Zusatz von Bromsilber soll das Entstehen der Halbtöne in der lichtempfindlichen Chromatschicht begünstigt werden. Nach erfolgter Belichtung unter je einem dem Dreifarbendruck entsprechenden Negativ wird gewaschen, mit einer entsprechenden Farbstofflösung behandelt; es färben sich die nicht belichteten Stellen damit an, wonach man mittels Fixirnatrons das Bromsilber entfernt. Lumière stellten auf ein und derselben Platte nach einander drei monochrome Bilder (roth, grün, blauviolett) nach den betreffenden Negativen her, wobei man jedes Bild von dem folgenden durch eine undurchdringliche Schicht (z. B. Collodion) zu isoliren hat.

Dr. Selle wendete dasselbe Princip zur Herstellung farbiger Projectionsbilder an (Phot. Rundschau 1895. S. 217; Eder's Jahrbuch f. 1896. S. 421).

III. Ueber die Herstellung von Pigmentbildern auf unterliegender Malerei.

Man kann mittels des Pigmentverfahrens sogen. „Chromobilder" herstellen und verfährt dabei nach Dr. Stolze folgendermassen[1]): Es wird eine Glasplatte mit Federweiss (Talk) abgerieben, collodionirt und mit Kautschuklösung gerändert; darauf wird ein Pigmentbild übertragen und entwickelt. Die Lichter sollen glasklar sein. Nach dem Alauniren trocknet und colorirt man mit Wasserfarben oder Oelfarben. Auf das trockene colorirte Bild quetscht man gelatinirtes Papier oder ebensolche Leinwand, nachdem man sie in Wasser geweicht hat, lässt trocknen und zieht ab. Man kann noch darüber von der Schichtseite malen.

IV. Combination eines Albuminbildes mit Pigmentdruck.

Unter dem Namen „Excelsiorphotographie" beschrieb Wenderoth ein Verfahren, bei welchem ein Pigmentbild auf einen gewöhnlichen Albuminabzug übertragen wird, so dass sich beide Bilder gut decken. Durch das Zusammenwirken dieser beiden Bilder soll eine schöne kräftige Wirkung erzielt werden.[2]) [Die Haltbarkeit solcher Copien ist fraglich. E.]

1) Phot. Wochenbl. 1885. S. 343; Phot. Nachrichten 1891. S. 695.
2) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1895. S. 516.

VIERUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

DIRECTE COPIRVERFAHREN MITTELS DES PIGMENTVERFAHRENS. — ARTIGUE'S CHARBON-VELOURS-PROCESS. — MARIOT'S VERFAHREN. — PIGMENTVERFAHREN MITTELS GUMMI ARABICUM.

Versucht man, ein empfindliches Pigmentpapier zu copiren und das Bild unmittelbar (ohne Uebertragung) zu entwickeln, so stösst man auf die grosse Schwierigkeit, dass zarte Halbtöne oder schwächer copirte Stellen nicht durch und durch bis zur Papierunterlage unlöslich werden und demzufolge beim Entwickelungsprocess weggeschwemmt werden. Diese Verhältnisse wurden bereits gelegentlich der Schilderung der „Geschichte des Pigmentverfahrens“ (S. 315) näher erläutert.

Deshalb geben die Gummi-Pigmentpapiere, welche zuerst Pouncy im Jahre 1858 (s. S. 313) in der Photographie angewendet hat, nur Strich-Reproductionen ohne Schwierigkeit; der Versuch, Halbtonbilder durch directe Entwickelung der copirten Pigment-Gummipapiere herzustellen, setzt gemäss der auf S. 314 geschilderten principiellen Schwierigkeiten durch das Unterwaschen der zarten Halbtöne bei der Entwickelung grosse Schwierigkeiten entgegen.

Aus diesem Grunde fand das Pigmentverfahren mit Gummi arabicum nur eine sehr beschränkte Verwendung. Für den Fall, dass man Strich-Reproductionen (ohne eigentliche Halbtöne) herstellen will, kann man sich mittels eigenthümlich präparirter dünner Pigmentschichten behelfen, bei welchen Gelatine, häufiger aber Gummi arabicum und verwandte, in Wasser lösliche Substanzen, als Bindemittel dienen; in ersterem Falle muss mit warmem, in letzterem Falle mit kaltem Wasser entwickelt werden. In der That wird das directe Copirverfahren mittels des Chromgummi-Pigmentverfahrens, welches eines der ältesten photographischen Verfahren ist, noch heute in vervollkommneter Form im k. k. militär-geographischen Institut in Wien (Mariot's

Methode, s. S. 466) für kleine Auflagen von kartographischen Zeichnungen verwendet.

Zur Wiedergabe von Halbtonbildern durch das Pigmentverfahren im directen Copirprocess wurde erst in neuerer Zeit durch Victor Artigue ein geeigneter, allerdings etwas schwierig auszuübender Process gefunden, welcher in seiner Durchführung vom gewöhnlichen Pigmentverfahren mittels des Uebertragungsprocesses stark abweicht und im Nachfolgenden beschrieben werden soll.

I. Artigue's Charbon-Velours oder Sammet-Kohleverfahren für Halbtonbilder.

Im Jahre 1889 hatte Victor Artigue, ein Amateurphotograph aus Bordeaux, in der Pariser photographischen Ausstellung sammetartige schwarze Pigmentbilder (Kohlebilder) ausgestellt, welche schöne Halbtöne zeigten und ohne Uebertragung hergestellt waren.[1]) Der letztgenannte Umstand, sowie die Zartheit der Halbtöne und prächtige Tiefe der Schwärzen, machten grosses Aufsehen, umsomehr, als man die Darstellungsweise dieser Bilder nicht kannte.

Nachdem von mehreren Seiten auf diesen Process aufmerksam gemacht worden war, entschloss sich Artigue (1894), das von ihm erzeugte Papier in den Handel zu bringen und es mit Hilfe geeigneter Gebrauchsanweisungen allgemein zugänglich zu machen.

Da die mit diesem Process erzielbaren Resultate wirklich sehr schöne sind und in der künstlerischen Wirkung Schabkunstblättern oder heliographischen Kupferdrucken unter allen photographischen Copirmethoden am nächsten kommen, so soll hier näher darauf eingegangen werden.

Das Princip des Artigue'schen Processes besteht darin, dass eine äusserst dünne Gummi-Kohleschicht auf einem gelatinirten Papier gleichmässig aufgetragen wird, jedoch trotz der dünnen Schicht soviel Russ enthält, dass die Schicht eine absolute Schwärze gibt. Man chromirt das Papier von der Rückseite mit einer Bichromat-Lösung, da diese wässerige Flüssigkeit die Gummischicht von der Vorderseite wegschwemmen würde. Man trocknet, belichtet die Schichtseite und entwickelt mittels eines dicklichen Breies von feingesiebten Sägespähnen und warmen Wassers. Dieser Brei entwickelt, theils durch Auflösung der nicht belichteten Stellen der Chromat-Gummischicht, theils durch sanfte mechanische Einwirkung der Sägespähne an den halb unlöslichen Theilen ein Halbtonbild, dessen Schwärzen die ganz unlöslich gewordenen

1) Vergl. Eder's Jahrb. f. Photographie für 1890. S. 338.

Stellen der empfindlichen Schicht bilden. Dieser schwer controlirbare, halb chemisch, halb mechanisch vor sich gehende Entwickelungsprocess ist die Quelle einer gewissen Unsicherheit dieser Methode, welche demzufolge weitaus schwieriger auszuüben ist, als das gewöhnliche Pigmentverfahren mittels Uebertragung.

Das Princip zur Herstellung des Artigue'schen Pigmentpapieres ist oben geschildert. Details seiner Fabrikation gab Artigue nicht an. Nach Duchochois erhält man ein ähnliches Papier mittels einer leicht löslichen Mischung von

20 ccm Syrup, 10 g Zucker, 5 g Honig, 10 g Gelatine und 450 ccm Wasser.

Das Ganze wird durch Erwärmen gelöst, filtrirt und 150 g Lampenschwarz, welches vorher mit Alkohol fein gerieben war, hinzugesetzt. Das Papier wird mit dieser Lösung bepinselt, die Masse egalisirt und dann das Papier getrocknet. Das Sensibilisiren erfolgt durch Bepinseln mit einer $2^1/_2$ proc. Lösung von doppeltchromsaurem Ammoniak und die Belichtungszeit wird nach dem Trocknen mittels eines Photometers vorgenommen. Die Entwickelung findet in kaltem Wasser statt, in welches man das Bild eintaucht und mit weichen Pinseln behandelt.

Eine andere Methode ist die folgende: Man kocht einen nicht zu steifen Kleister, verreibt ihn mit der nöthigen Menge Farbstoff (Lampenschwarz, Sepia, Van Dykbraun) und präparirt das Papier mit dieser Masse. Nach dem Trocknen sensibilisirt man auf einem 3proc. Chromatbade, indem man das Papier mit der Rückseite schwimmen lässt und verfährt wie oben (Photo-News 1895, April 5; Phot. Chronik 1895, S. 134).

Nach Dr Mallmann soll sich Charbon-Velours-Papier herstellen lassen, indem gefeuchtetes Rives-Papier mit Nelson-Gelatine (1—2proc. Lösung) überzogen wird, so dass 0,032 ccm dieser Gelatinelösung auf 1 qcm kommen. Nach dem Erstarren wird Elfenbeinschwarz und -braun aufgestäubt. Man sensibilisirt durch Baden in Kaliumbichromat-Lösung (Brit. Journ. of Phot. 1895, S. 195). — Nach unserer Ansicht ist es am vortheilhaftesten, dem Papiere zuerst eine Gelatineschicht als Unterlage zu geben und dann erst eine Gummi- oder leicht lösliche Gelatineschicht mit einverleibtem oder aufgestäubtem Pigment darüber zu bringen.

Sensibilisiren des Sammet-Kohlepapieres.[1]) Weil das Artigue'sche Papier an der Oberfläche eine in Wasser sehr leicht lösliche Schicht trägt, so empfiehlt es sich, das Sensibilisiren desselben mittels Bichromatlösung von der Rückseite vorzunehmen. Es soll bald nach der Sensibilisirung verarbeitet werden. Man lege das Blatt Papier mit der Kohleseite auf eine Glasplatte, welche vom Tisch durch Holzkeile isolirt ist. Vermittelst Klammern befestigt man das Papier an den vier Ecken der Glasplatte.

Um zu verhindern, dass die Flüssigkeit zum Empfindlichmachen auf die Rückseite des Papieres nach unten fliesse, ist es nothwendig, dass die Glasplatte 1 cm schmäler und kürzer sei, als die Breite und Höhe des Papierblattes ist.

---

1) Vergl. Glock „Das neue Kohleverfahren: Charbon-Velours" (Eder's Jahrb. f. Photogr. 1895, S. 37).

Mit einem breiten, flachen Pinsel breitet man die 5proc. doppelt chromsaure Kalilösung auf die ganze Fläche des Papieres aus. Die Flüssigkeit darf nicht länger auf einer Stelle als auf einer anderen verweilen, was man vermeidet, wenn man mit dem Pinsel nach allen Richtungen hin und her streicht, in kurzen Pausen, und Sorge trägt, die Klammern nach und nach zu entfernen, damit das Blatt sich gut spanne.

Nach Verlauf von 10 Minuten muss man das Blatt vollständig ausstreifen, indem man mit dem zuvor durch starkes Ausspritzen und Schwenken gut gereinigten Pinsel nach allen Richtungen leicht über das Blatt fährt.

Um ein zu schnelles Eintrocknen zu verhindern und dem Papiere die Zeit zu lassen, gleichmässig und in seiner ganzen Dicke die Empfindlichkeits-Flüssigkeit aufsaugen zu können, bedeckt man das Ganze mit einem Holzdeckel oder mit einer flachen Schale. Nach Verlauf einer halben Stunde trägt man das Blatt in die Dunkelkammer, wo man dasselbe zum natürlichen Auftrocknen aufhängt.

Gleichzeitig beim Empfindlichmachen taucht man einen starken, weissen Papierstreifen, welcher für den Photometer bestimmt ist, in die 5proc. doppeltchromsaure Kalilösung.

Es wird oft vorzuziehen sein, von schwächeren Bichromat-Lösungen (z. B. 2proc.) Gebrauch zu machen, um längerer Expositionszeit überhoben zu sein, wenn man mit grauen Matrizen kräftige Effecte erzielen will.

Das Copiren geschieht mittels des Photometers, so wie bei jedem anderen Pigmentpapiere.

Entwickelung. Zu dieser Operation, welche in einem sehr lichten Raume ausgeführt wird, muss man sich versehen:

1. mit zwei irdenen glasirten Schalen von konischer oder halb sphärischer Form;
2. mit ungefähr 4 Liter feinem Sägemehl, welches von Handlungen photographischer Utensilien speciell zu diesem Zwecke präparirt ist;
3. mit einem 100gradigen sehr empfindlichen Quecksilber-Thermometer in Holzfassung mit sehr breiter Gradeintheilung;
4. mit einem oder zwei Giessgefässen von Zink;
5. mit einem Lineal (Leiste) von Holz mit Klammern versehen oder einer kleinen Staffelei;
6. mit einer oder zwei flachen Schalen von etwas grösserer Dimension, als diejenigen der Abdrücke.

Die Entwickelung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden.

Erste Methode. Man schütte in jede der beiden Schalen ungefähr 2 Liter Sägemehl (von hartem Holze) und dann Wasser in genügender Menge hinzu, um eine zusammenhängende, etwas dicke Flüssigkeit zu erhalten (120 g per Liter Wasser). Je dicker die Mischung, desto schneller geht die Entwickelung vor sich und desto schneller treten in den Tiefen der Abdrücke die Details hervor.

Indes ist eine dünnere Flüssigkeit bisweilen vorzuziehen gegen Ende der Entwickelung. Man kann dünne und dicke Flüssigkeit haben, je nachdem man von oben ab oder vom Boden des Behälters schöpft.

Die Mischung der einen Schale darf 20 Grad ungefähr nicht überschreiten. Die andere Mischung muss beständig auf 27 Grad während der ganzen Dauer der Operation erhalten werden, was man erreicht durch Hinzufügen von warmem Wasser oder auch, indem man eine kleine Spirituslampe unter die Schale stellt. Wenn das vorbereitet ist, taucht man den Abdruck, die gefärbte Seite nach unten, in kaltes Wasser, man zieht ihn sofort wieder heraus, um ihn auf das Lineal oder auf die Glasplatte zu legen und schreitet sofort zur Entwickelung. Mit der linken Hand hält man den Abdruck senkrecht über die Mischung von 27 Grad, dann schüttet man vermittelst der Giesskanne die Lösung zuerst mit einer gewissen Langsamkeit längs des oberen Randes, bei einem Winkel anfangend, angelangt bei dem entgegengesetzten Winkel, kehrt man zum ersten wieder zurück und sofort. Man setzt dann fort, reichlich, längs des Lineales die Lösung zu schütten, so, in der Art, dass über die ganze Oberfläche des Papieres ein ununterbrochener Guss fliesst. Es thut nichts, wenn die Mischung über die Rückseite des Papieres fliesst (s. Fig. 128).

Fig. 128.

Man kann sich zum Entwickeln einer Glasplatte oder einer kleinen Staffelei (Gestell) bedienen, welche man in schräger Stellung über die Schale setzt. Mit Hilfe von Klammern befestigt man den Abdruck am oberen Rande der Glasplatte und man überschüttet, wie vorgeschrieben. Da der Abdruck auf einer festen Fläche ruht, kann man, während man ihn mit der einen Hand hält, die Flüssigkeit auf einzelne Partien, welche mehr entwickelt werden sollen, nach Belieben schütten.

Vermittelst der leichten Reibung, welche das Sägemehl ausübt, sieht man das Bild erscheinen, sich mehr und mehr entwickeln.

Sobald der Abdruck beginnt sich zu enthüllen, lässt man ein wenig Wasser über denselben fliessen, um ihn vom Sägemehl zu reinigen und denselben zu prüfen; denn nur in diesem Moment soll man beurtheilen, was der Abdruck ergeben wird und in welcher Art man die Entwickelung fortzusetzen hat. Das Bild erscheint zu Anfang in sehr verschiedener Art, je nachdem die Expositionszeit richtig, zu lang oder zu kurz, war:

1. Die lichten Partien zeichnen sich nach und nach gleichzeitig mit den Einzelheiten der Schatten, dann war die Expositionszeit normal. Man fährt mit der Mischung zu 27 Grad fort, so lange sich der Abdruck harmonisch entwickelt, und man hört mit dem Gebrauche dieser Mischung auf, sobald man bemerkt, dass die lichten Partien neigen, ihre Intensität zu vermindern; man beendet alsdann mit der kalten Mischung.

2. Die Schatten widerstehen (zögern), aber die Lichtpartien kommen schneller, so war die Expositionsdauer zu lang, dann höre man sofort mit der 27gradigen Mischung auf, welche ein hartes Bild ergeben würde und entwickelt bis zur Vollendung mit der kalten Mischung. Das beste Mittel, eine überexponirte Copie bis zum gewünschten Tone zu vollenden, ist, die Entwicklung einzuhalten. Sobald man diesen Fehler gewahr wird, lege man das Bild in kaltes Wasser von 20 Grad auf unbestimmte Zeitdauer, je nachdem die Ueberexpositionszeit mehr oder minder war, dann beendet man leicht die Entwickelung des Bildes mit der kalten Mischung. Der Abdruck entwickelt sich dann ohne Härte.

3. Die Schatten kommen schnell, aber die Lichter bleiben grau, so war die Expositionszeit ungenügend. Man beeile sich alsdann, die Temperatur der Mischung auf 28—30 Grad zu erhöhen, damit die Lichtpartien so schnell als möglich hervorgerufen und dem Abdrucke seine Effecte erhalten werden. Aber sobald die Lichter beinahe erschienen sind, hört man sofort auf mit der warmen Mischung und setzt, wie gewöhnlich, die Entwickelung mit kalter Mischung bis zur Vollendung des Bildes fort. Wenn man nicht rechtzeitig den Gebrauch der warmen Mischung einstellen würde, setzt man sich der Gefahr aus, die Halbtöne zu verlieren.

Alles zusammenfassend, ergibt eine zu kurze Exposition graue Bilder, und eine zu lange Exposition harte Bilder. Man verbessert den ersten Fehler, indem man die Entwickelung beeilt, und den zweiten, indem man diese Operation verlangsamt. Indes eine genaue Expositionszeit ist immer vorzuziehen.

Man muss ein wenig unter der Stärke des Tones, welchen man zu erhalten wünscht, entwickeln, da die Abdrücke an Kraft beim Trocknen zunehmen.

Zweite Methode. Man kann die warme Mischung des Sägemehls durch ein gewöhnliches Wasserbad von mindestens 27—29 Grad ersetzen, in welches man den Abdruck, gleich beim Herausnehmen aus dem Copirrahmen taucht. Nach der Einwässerung von einigen Augenblicken sieht man die Silhouette sich unbestimmt zeichnen. In diesem Moment taucht man den Abdruck in ein kälteres Wasserbad, um der Wirkung des wärmeren Bades Einhalt zu thun und man schreitet sofort zum Entwickeln mit der kalten Mischung, indem man dabei alle bisher beschriebenen Anweisungen der ersten Methode befolgt. Ein längeres Belassen im kalten Bade würde ein graues Bild ergeben. Wir bemerken noch:

1. dass bei einer längeren Wässerung im warmen Bade die Silhouette schärfer zeichnen wird und dass beim Hervorrufen diese Wirkung sich übertragen wird durch lebhaftere Gegensätze;

2. je mehr die Temperatur des Bades erhöht sein wird, desto schneller wird die Silhouette erscheinen, was dahin führt, harte Gegensätze zu erzielen. Mithin, wenn man sich einer harten Matrize bedient, thut man gut, 27 oder 29 Grad nicht zu überschreiten und mit dem Eintauchen (Uebergiessen) beim Erscheinen der unbestimmten Silhouette einzuhalten; während ein längeres Belassen in einem heissen Bade oft vorzuziehen sein wird, wenn der Abdruck von einer grauen Matrize abgezogen wurde. In letzterem Falle ist es gut, den Abdruck in kaltes Wasser zu tauchen, bevor man ihn in ein heisses Bad taucht.

Dritte Methode. Ein Abdruck von einer sehr grauen Matrize kann sich in weniger als einer Minute entwickeln, indem man nach der ersten Methode vorgeht, aber mit einem heissen Bade von 30 und 32 Grad und selbst mehr noch; wenn man so operirt, ist das kalte Bad nicht nöthig.

Ritter von Schoeller (Wiener Phot. Blätter. 1896. No. 2) theilt folgende Winke bei der Behandlung des Artigue'schen Pigmentpapieres mit: Die Concentration des Chrombades, welches zur Sensibilisirung dient, kann zwischen 1—5 Proc. an Kaliumbichromat schwanken; die Badedauer währt 1—5 Minuten. Concentrirtes Chrombad, sowie längere Badedauer gibt härtere, schwaches Chrombad und kurze Sensibilisirungsdauer gibt weichere Copien. Die Empfindlichkeit ist mindestens viermal so gross, als von gesilbertem Albuminpapier. Nach dem Copiren wird gewässert, wobei man etwa anhängende Luftblasen mit der Brause entfernt. Dann legt man das Bild in warmes Wasser von 25—27 Grad C., worin man es belässt, bis die Umrisse erschienen sind. Hierauf heftet man es mit Copirklammern an eine Glasplatte oder einen Holzstab und übergiesst es vorsichtig mit Wasser und Sägespähnen (20 Grad C.), worauf das Bild sofort erscheint. Wird das Bild rauh und streifig, so war es zu kurze Zeit im warmen Wasser oder die Sägespähne-Mischung war zu kalt. Je wärmer das Wasser, um so stärker werden die Gegensätze im Bilde.

Waschen der Abdrücke. Ist die Entwicklung beendet, reinigt man die Abdrücke von dem Sägemehl, indem man tüchtig kaltes Wasser

auf die Oberfläche schüttet. Dann lässt man dieselben während zwei oder drei Stunden im Wasser liegen, welches man wiederholt erneuert, um vollständig das chromsaure Salz, welches noch im Papier geblieben ist, aufzulösen; dann hängt man die Abdrücke zum Trocknen auf.

Alaunbad. Um schliesslich dem Abdrucke mehr Widerstandsfähigkeit zu geben und die letzten Spuren des chromsauren Salzes zu entfernen, lässt man den Abdruck ungefähr 10 Minuten in einem 5proc. Alaunbad liegen, dann wäscht man ein letztes Mal.

Es ist indes vorzuziehen, diese Operation erst nach dem Trocknen vorzunehmen, denn im Falle das Bild zu dunkel war, könnte man die Entwickelung wieder aufnehmen, was unmöglich wäre, nach dem Alaunbade.

Aufkleben der Abdrücke. Vor dem Aufkleben lege man die Abdrücke während kurzer Zeit zwischen feuchtes Fliesspapier, um dieselben geschmeidiger zu machen, oder man feuchte vermittelst eines Schwammes die Rückseite derselben an.

Retouche. Man kann Stellen des Bildes aufhellen, indem man die Abdrücke auf den Boden einer flachen Schale legt, in welche man einige Millimeter hoch Wasser schüttet und dann vermittelst eines Pinsels die Oberfläche des Bildes leicht überreibt.

Die schwarzen Retouchen werden ausgeführt, wie auf anderen photographischen Papieren. Mit Vorzug verwendet man Elfenbeinschwarz (feuchtes für Aquarell), welches keinen Glanz gibt, wie chinesische Tusche; harte schwarze Kreide, Wischer und Estompirkreide Für lichte Partien bedient man sich der chinesischen Tusche oder des Bleistiftes.

Ein ausgezeichnetes Retouche-Verfahren besteht darin, die Mixtur von Abfällen des Velours-Kohlepapieres mittels feuchten Pinsels zu verwenden.

II. Mariot's directe Copirprocesse für Strichmanier.

Im k. u. k. militärgeographischen Institute in Wien ist seit Beginn der achtziger Jahre ein directes Copirverfahren mittels Pigmentpapier zur Reproduction von Karten (bei kleiner Auflage) in Verwendung, wovon das eine Verfahren dem Artigue'schen betreffs des Principes der Präparation des Papieres ziemlich nahe kommt, ohne jedoch Halbtonbilder zu liefern, während das andere Verfahren dem älteren Chromat-Gummi-Pigmentprocess sich anschliesst. Beide Verfahren, welche von Mariot ausgearbeitet wurden, wollen wir im Nachstehenden mittheilen[1]):

1) Nach Volkmer, die Technik der Reproductionen von Militärkarten und Plänen (Wien 1885).

A. Pigment-Staubverfahren für Strich-Reproductionen.

Bei diesem Verfahren wird Papier mit Gelatine und Gummi überzogen, Pigmentpulver darauf gestäubt, mit Chromatlösung sensibilisirt und die Copie ohne Uebertragung in warmem Wasser entwickelt.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Es wird Papier mit einer dünnen Gelatineschicht vorpräparirt, indem es langsam durch eine warme Gelatinelösung (1:60) gezogen und dann getrocknet wird. Hierauf wird folgende Lösung angewendet:

10	Gewichtstheile	Gelatine,
10	„	Gummi arabicum,
20	„	weisser Rohrzucker,
80	„	destillirtes Wasser.

Zu diesem Zwecke wird der Bogen zuerst in kaltem Wasser gebadet, um die Gelatine zu schwellen, dann mit der verkehrten Seite auf eine Spiegelglastafel gelegt, mit dem Reiber vom Wasserüberschuss befreit, dann umgekehrt und mit einer Lederwalze an die Glastafel angeschmiegt, worauf dann das Streichen mit der obigen Lösung durchgeführt wird.

Der Papierbogen wird nach dem Streichen oder Baden am besten über eine halbe Trommel gehängt, damit er auf beiden Seiten gleichmässig ablaufe und kommt dann in noch feuchtem Zustande in den Staubkasten zu liegen.

Zum Stauben verwendet man eine trockene Mischung von:

5	Gewichtstheilen	französischem Lampenruss oder Rebenschwarz mit
100	„	weissem Rohrzucker.

Die Stauboperation wird in einem eigenen, rotationsfähig hergerichteten Staubkasten durchgeführt. Zu diesem Zwecke wird der Staubkasten 6—10 mal mit mässiger Geschwindigkeit umgedreht, dann die an den Seitenwänden und der oberen Deckwand massiger sitzengebliebene Staubmasse durch Klopfen an die Aussenwände des Kastens herabfallen gemacht und ca. 1—2 Minuten rasch von unten der auf eine Spiegelglasplatte aufgezogene vorgelatinirte Bogen in den Staubkasten eingeschoben; der Papierbogen bleibt nun 8—12 Minuten so im Kasten eingelegt, wodurch sich auf der noch feuchten Gelatineschicht des Bogens der Staub in regelmässiger Weise absetzt und so dem Ganzen eine Art Korntextur verleiht.

Nach dem Stauben können die Papiere, getrocknet, vorräthig aufbewahrt werden.

Zum Gebrauche werden dann die Papierbogen so vorbereitet, lichtempfindlich gemacht, indem man den Papierbogen mit einem weichen Leinenlappen überwischt und in folgender Lösung badet:

50 Gewichtstheile doppeltchromsaures Kali,
50 „ „ „ Ammonium.
6000 „ destillirtes Wasser.

Nun Aetzammoniak so lange zugetropft, bis eine lichtgelbe Färbung der Lösung eintritt und dann noch:

20 Gewichtstheile Chromsäure und
1500 „ Alkohol

zusetzt, der letztere, um eine zu rasche Auflösung des Gummi arabicum zu verhüten.

Frisch präparirte Papiere nach beiden Verfahren verlieren sehr leicht beim Auswässern die gelbe Farbe in den Lichtern, ältere Papiere bedürfen dagegen einer längeren Auswässerung, meistens über die Nacht; in sehr hartnäckigen Fällen setzt man dem letzten Wasser Aetzammoniak zu.

Uebercopirte Bilder legt man in wärmeres, nach Umständen selbst bis in siedend heisses Wasser auf kurze Zeit und zum Schluss in kaltes Wasser. Für den letzten Waschprocess leistet eine Brause sehr gute Dienste.

Das Eigenthümliche bei dieser Pigment-Copirmethode ist, dass nicht die Schicht von oben hinunter unlöslich wird, wie bei dem Chrom-Gelatineverfahren, sondern in der ganzen Masse zugleich, welche mehr oder minder gelockert bleibt und ihren Ueberfluss als feines Korn fahren lässt und damit Bilder von ganz eigenartiger schöner Korntextur schafft.

B. Gummi-Pigmentpapier für Strich-Reproductionen.

Gut geleimtes Papier wird durch eine Lösung von Gelatine in Wasser (1:60) gezogen, getrocknet und dann mittels eines Dachspinsels mit folgender Mischung möglichst dünn und gleichmässig überstrichen:

20 Gewichtstheile Engelroth,
8 „ Indigo (früher grob zerkleinert, mit Alkohol übergossen und angezündet),
4 „ Rebenschwarz,
16 „ Gummi arabicum,
18 „ weisser Rohrzucker,
12 „ doppeltchromsaures Kali,
400 „ destillirtes Wasser,
15 „ Aetzammoniak,
4 „ Chromsäure,
30 Tropfen Eisessig.

Hierzu wird der Papierbogen auf eine wagerecht gelagerte Spiegelplatte gelegt, und die obige Mischung, natürlich im Dunkeln, aufgetragen.

Was die Bereitung obiger lichtempfindlicher Mischung anbelangt, so wird der Zucker mit den Farben und etwas Wasser in einer Reibschale mit dem Pistille gut verrieben und das Wasser hierauf verdunsten gelassen. Der bereits gepulverte Gummi arabicum wird mit ein paar Tropfen Alkohol abgerieben, die Lösung des doppeltchromsauren Kali theilweise zugesetzt, mit dem Pistille wieder verrieben. Diese Chrom-Gummilösung wird unter beständigem Umrühren der Farben nach und nach zugesetzt, dann noch Aetzammoniak, Chromsäure und der Eisessig beigegeben und schliesslich die ganze Mischung durch Leinwand gepresst.

Das Trocknen der so gestrichenen Bogen erfordert ca. 20 Minuten. Der vollkommen getrocknete Bogen wird nun in einem Copirrahmen unter dem geraden Glasnegative dem Lichte ausgesetzt und auf 18 bis 20 Grad nach Vogel's Photometer copirt.

Der im Copirrahmen belichtete Bogen wird nun in der Dunkelkammer in einem Wasserbade 35 bis 70 Grad eingelegt, höchstens $^1/_2$ Minute zur Fixirung des Bildes darin belassen, sodann auf eine in einer hölzernen Tasse für den Wasserablauf geneigt gelagerten Spiegelplatte gelegt, mit einer Wasserbrause in allen Theilen gut ausgespritzt und hierdurch die nicht belichteten Theile der Schicht, welche löslich geblieben sind, entfernt, d. h. das Bild vollständig entwickelt.

Das damit erhaltene reine Gummi-Kohlebild auf dem Papiere wird zum Trocknen aufgehängt, wozu ca. eine Stunde erforderlich ist. Schliesslich werden noch die Papierränder, welche durch diese Manipulation etwa gelitten haben, beschnitten.

C. Gummi-Pigmentpapier für Halbtonbilder.

Das Pigmentverfahren mittels Gummi und Chromat ist eines der ältesten; zufolge der leichten Löslichkeit des nicht belichteten Chromatgummi in kaltem Wasser eignet sich dasselbe besonders für das directe Copirverfahren (s. Geschichtliches, S. 313), während Halbtonbilder sich hiermit nicht oder nur unvollkommen erreichen lassen, sobald man nicht die Variante Artigue's (s. S. 460) anwendet, oder rauhe (d. h. nicht satinirte) Papiere verwendet.

Mehr oder weniger rauhe Papiere nehmen die Pigment-Gummischicht unhomogen auf, d h. in den Vertiefungen des rauhen Papieres lagern dickere Schichten, als über den erhabenen Stellen des Papierkornes Wird eine derartige Schicht stark belichtet, so wird die ganze Fläche unlöslich, bei mittlerer Belichtung aber werden nur die dünneren Schichten bis zur Papierfaser hindurch unlöslich, während aus den Vertiefungen der Papierfasern die Bildschicht beim Entwickeln weggeschwemmt wird; dadurch entsteht eine Körnung im Pigment-Gummibild, welche Mitteltöne liefert, während die Weissen blank bleiben.

Der directe Copirprocess mittels Pigment-Gummiverfahrens liefert bei geeigneter Behandlung Halbton-Copien, sobald man als Unterlage rauhes (gekörntes) Papier verwendet; die Schatten neigen allerdings zur Derbheit, schliessen sich leicht zusammen und die Mitteltöne leiden meistens an geringer Modellirung. H. Watzek, welcher sich mit der Herstellung von Halbtonbildern mittels des Pigment-Gummiverfahrens eingehend beschäftigte (Wiener Phot. Blätter 1896. S. 70), empfiehlt gut geleimtes, nicht allzu rauhes Zeichenpapier zu wählen. Bei wenig geleimten Papieren und Aquarellpapieren muss der Gummi-Anstrich rasch trocknen, damit die Farbmischung nicht zu tief in die Papiermasse einsinkt. Die Aquarellpapiere können durch Bestreichen mit Stärkekleister vorpräparirt werden. Als empfindliche Mischung dient ein Raumtheil Farbpulver (Lampenschwarz, Siena gebrannt, Indischroth, Engelroth, Pariserblau) und $1^1/_2$ Raumtheile Gummi arabicum-Lösung (von der Beschaffenheit einer dünnen Klebgummilösung, d. i. beiläufig 40proc.), wozu man nach Bedarf eine 10proc. Kaliumbichromat-Lösung hinzufügt. Bei Tubenfarben benutzt Watzek Farbe, Gummi und Chromlösung zu gleichen Theilen. Der Aufstrich der empfindlichen Mischung soll nicht dick und gleichmässig mittels eines grossen und flachen Borstenpinsels (Firnisspinsel) erfolgen. Die Negative sollen sehr weich und dünn sein. Die Belichtungszeit ist an hellen Wintertagen bei zerstreutem Lichte $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.

Bei der Entwickelung der Bilder wird zunächst die Copie in einer Tasse mit kaltem Wasser beiderseits durchfeuchtet und fünf Minuten lang unter Schaukeln gewässert. Dann legt man das Papier, mit der Schicht nach abwärts, auf reines kaltes Wasser und lässt so lange ruhig liegen, bis das Bild in seiner Helligkeit erschienen ist (6—24 Stunden). Besser und schneller erfolgt die Entwickelung, wenn man das Papier in lauwarmes Wasser legt und durch Schaukeln der Hauptsache nach entwickelt. Die Licht- und Schattendetails werden durch Aufgiessen mit kaltem Wasser herausgeholt. Bei zu langer Belichtung wird wärmeres Wasser benutzt. Mittels zarter Haarpinsel kann man stark überbelichtete Pinsel local entwickeln, doch ist dabei grösste Vorsicht nöthig. Die farbigen Bilder werden mit kaltem Wasser abgespült und getrocknet. Die Schatten dunkeln beim Trocknen etwas nach. Wird das getrocknete Bild wieder in kaltem Wasser durch längere Zeit (mehrere Stunden) aufgeweicht, so lockert sich die Farbe ein wenig und es können dann mittels eines weichen Pinsels einzelne Stellen mässig aufgehellt werden. Durch Ueberstreichen mit dünner Gummi-Traganthlösung kann die Oberfläche gehärtet werden.

Fr. Bollmann befasste sich eingehend mit der Herstellung der Pigmentbilder mittels des Gummiverfahrens und beschreibt seine Versuche in dem Werkchen: „Das

photographische Kohlebild von Bollmann“ (Berlin 1863). Er bemerkt, dass es vortheilhaft sei, dem Gummi etwas Glycerin zuzusetzen. Er mischt z. B. zwei Theile concentrirte Lösung von Gummi arabicum, einen Theil Glycerin und acht Theile concentrirte Kaliumbichromat-Lösung; interessant ist seine Bemerkung, dass man auch Glycerin allein (ohne Gummi) mit Bichromat verwenden könne. Diesen Mischungen wird das Pigment einverleibt. Damit werden die Papiere dünn bestrichen oder es wird die Mixtur mittels einer Leimwalze aufgetragen.

Von Roillé-Ladevèze erschien eine Broschüre: „Sepia-Photo et Sanguine-Photo“ 1894. Paris, Gauthier-Villars), welche Pigmentdruck mit Gummiverfahren zum Gegenstande hat.

Zur Ausführung bereitet man folgende Lösungen:

Lösung I: Wasser 100 ccm, Gummi arabicum (rein) 40 g. Lösung II: Wasser 100 ccm, doppeltchromsaures Kali 10 g.

Mischung I und II werden gemischt, nach 24 Stunden durch Leinwand filtrirt und der abgeklärten Mischung geriebene Aquarellfarbe in Teigform, und zwar etwa 1 g Farbe auf 20 ccm Chromgummi-Lösung zugesetzt.

Es ist klar, dass man alle möglichen Töne erhalten kann. Als Papier verwendet man gut geleimtes Zeichenpapier, das man mit Reissnägeln aufspannt, und überstreicht es mit einem breiten Pinsel bei gedämpftem Licht mit der beschriebenen Mischung. Das trockene Papier wird nach dem Copiren in warmes Wasser (von 25—27 Grad C.) gebracht und durch leichtes Bewegen entwickelt. Auch lassen sich überbelichtete Partien mit einem feinen Pinsel partiell entwickeln (Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1895. S. 514).

FÜNFUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

VERHALTEN VON GUMMI, DEXTRIN, ALBUMIN, GLYCERIN UND ZUCKER GEGEN CHROMATE UND LICHTWIRKUNG.

Bei den vorhergehenden photographischen Processen spielt das Verhalten der Mischungen von Gummi, Glycerin, Zucker etc. gegen Chromate und Lichtwirkung eine wichtige Rolle für die Praxis. Deshalb soll im Nachstehenden der Verlauf der hierbei auftretenden photochemischen Reactionen geschildert werden, wobei wir uns an das Werk von Eder „Ueber die Reactionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine, Gummi, Zucker etc. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie“ Wien 1878) halten:

I. Verhalten von Gummi und Dextrin gegen Chromate.

Ein Gemisch von Gummi arabicum mit doppeltchromsauren Salzen verhält sich ziemlich analog der Chromatgelatine bezüglich seiner photographischen Eigenschaften. Gummi arabicum besteht aus Arabinsäure, gebunden an Kalk und Kali; es ist in ungefähr gleichen Theilen Wasser löslich. — Bei längerem Stehen an der Luft wird Gummilösung sauer, verliert an Klebekraft und wird zu photographischen Zwecken unbrauchbar. Gummi arabicum wird von Chromalaun nicht gefällt; verdampft man die Mischung im Wasserbade zur Trockne, so löst sich der Rückstand in Wasser nicht mehr auf.

Auch das bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknete Gemisch ist im Wasser ganz unlöslich. Die Unlöslichkeit kommt also erst nach dem Trocknen zum Ausdruck. Diese von mir gefundene Thatsache erkläre ich mir durch die Bildung von metagummisaurem Chromoxyd. Das unlöslich gewordene Chromalaungummi widersteht selbst der Einwirkung der Alkalien lange. Selbst heisse Kalilauge bewirkt nur langsam eine grüne Lösung, noch langsamer und unvollständig wirkt heisse Salzsäure.

Gummi arabicum und Kaliumbichromat sind, ähnlich der Gelatine, in lufttrockenem Zustand am lichtempfindlichsten. Das Gemenge bräunt sich und wird, an den vom Licht getroffenen Stellen, im Wasser unlöslich. Wässeriges Chromatgummi ist am Licht so unempfindlich, dass es Obernetter am Licht[1]) präparirt. Auch Vogel[2]) fand ein wässeriges Gemenge von Gummi und Zucker mit Chromat (zum Einstaubverfahren) so unempfindlich, dass es, unbeschadet seiner Wirkung, tagelang am zerstreuten Tageslicht stehen kann. Das getrocknete Gemenge wird im Dunkeln nach einiger Zeit freiwillig unlöslich. Ich fand, dass diese Erscheinung weniger leicht als bei der Gelatine eintritt, womit auch Wharton Simpon's[3]) Beobachtung

1) Phot. Corr. Bd 11, S. 31.
2) Martin, Emailphot. 1872. S. 62.
3) Phot. Arch. Bd. 5. S. 348.

übereinstimmt, während Geymet[1]) wohl zu ängstlich ist, wenn er das Gemenge nicht später als einen Tag nach der Darstellung verwendet. Das Chromatgummi kann man gefahrlos bei 50—60 Grad C. trocknen; bei 100 Grad C. treten leicht Unlöslichkeits-Erscheinungen ein. Im Allgemeinen gelten für das Trocknen des Chromatgummi dieselben Angaben, wie für Chromatgelatine.

Uebersättigt man das Gemenge von Kaliumbichromat und Gummi mit Ammoniak und setzt etwas Carbolsäure zu, so ist das Gemenge im Dunkeln sehr lange haltbar und erst spät beginnen die Unlöslichkeits-Erscheinungen einzutreten; an Lichtempfindlichkeit verliert das Gemenge durch diesen Vorgang nichts.

In früheren Jahren erzeugte man die Kohlephotographien häufig mit Chromatgummi. Zu diesem Zwecke wendete im Jahre 1858 Pouncy[2]) ein Gemenge von Gummi, Kaliumbichromat und Kohle an, ebenso James,[3]) Bollmann,[4]) Lemling.[5]) Das Chromatgummi kommt nur für sogen. directen Kohledruck (ohne Uebertragung) in Betracht (vergl. Seite 459). Ein geringer Eiweisszusatz gestattet nach Carey Lea[6]) die klarere und reinere Entwicklung, während zu viel Albumin das Auflösen des ganzen Bildes bewirkt. Die Gummi-Kohlebilder müssen durch Schwimmen mit der Rückseite auf wässeriger Kaliumchromat-Lösung sensibilisirt werden, sonst lösen sie sich auf; oder man fügt dem Chrombade sehr viel Alkohol zu.

Auch zu photolithographischen Transportpapieren und zur Photolithographie überhaupt sowie zur Photozinkographie, wurde das Gummi arabicum zuerst 1854 von J. Dixon,[7]) später vielfach von Geymet,[8]) Märkl,[9]) Toovay,[10]) Portbury,[11]) James,[12]) Rousseau und Masson[13]) verwendet, aber fast überall von der Gelatine und dem Albumin verdrängt. Zu photolithographischen Papieren wurde dem Gummi auch Zucker,[14]) Albumin[15]) oder sogar Leinsamenschleim[16]) beigemengt. Namentlich im Pigmentverfahren steht das Gummi hinter der Gelatine in Bezug auf Weichheit und Halbtöne der erhaltenen Bilder zurück. Reibt man das lichtempfindliche Chromatgemisch direct auf den lithographischen Stein ein, so ist Albumin oder Fischleim dem Gummi vorzuziehen. Die Arbeit mit Gummi ist wohl leichter, aber das Albumin liefert Steine, die mehr aushalten.[17]) Bei der Erzeugung von Photolitho-

---

1) Phot. Arch. Bd. 14, S. 152.
2) Vergl. dieses Werk, S. 313.
3) Bollmann, Monatshefte, 1862, S. 191.
4) Darstellung phot. Kohlebilder. 1862. S. 190.
5) Horn, Phot. Journ. Bd. 11, S. 5; Lemling, d. praktische Photograph 1861. S. 50.
6) Phot. Arch. Bd. 6, S. 417.
7) Scientif. American. 1854. S. 242; Phot. News 1875, S. 399.
8) Phot. Arch. Bd. 14, S. 165.
9) Martin, Emailphot. 1872. S. 121.
10) Ibid. S. 139.
11) Ibid. S. 136.
12) Bollmann, Darstellung photogr. Kohlebilder 1862, S. 26.
13) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 140, S. 50; Martin, Emailphot. 1872, S. 137.
14) Newton, Martin, Emailphot. 1872. S. 126. Dadurch wird die Löslichkeit des arabischen Gummi erhöht.
15) Leth, Martin, Emailphot. 1872. S. 80.
16) Lallemand, Phot. Arch. Bd. 8, S. 348.
17) Geymet, Phot. Arch. Bd. 14, S. 152.

graphien mittels photographischen Umdruckpapieres ist ebenfalls das Ueberziehen dieser mit Chromatalbumin den Gummipapieren vorzuziehen. In diesem Zweige bürgert sich das Albumin ein.[1]) Auch zur photographischen Metallätzung wird Chromatgummi (in Vereinigung mit Dextrin oder Fischleim) verwendet.[2])

Zum Bedrucken von Stoffen wird ein Gemenge von Dextrin mit Kaliumchromat in der Zeugdruckerei angewendet, weil es im Lichte unlöslich wird.[3])

Eine Eigenschaft macht das Gummi auch heute noch in der Photographie geschätzt, die Eigenschaft nämlich: mit Chromat gemengt, die hygroskopischen Eigenschaften im Lichte zu verlieren. Deshalb wird es zum Einstaubverfahren mit Vorliebe verwendet, denn dieses stützt sich darauf, dass eine belichtete Chromatgummiplatte nur an den vom Licht geschützten Stellen das aufgestäubte Pulver annimmt. Zu Einstaubbildern und Emailphotographien wird es daher von Leth,[4]) Obernetter,[5]) Vogel,[6]) Wyard,[7]) Marquier,[8]) Nagel,[9]) Siegwart,[10]) Liébert[11]) u. A. angewendet, freilich immer mit anderen stark hygroskopischen Substanzen, wie Rohrzucker,[12]) Fruchtzucker, Melasse,[13]) oder einem Gemenge von Rohrzucker, Fruchtzucker und Honig,[14]) Honig,[15]) Glycerin,[16]) gemengt. Die Kritik und nähere Besprechung des Nutzens dieser Zusätze gehört in das specielle Receptwesen der Methoden.[17])

Aetzkali und Natron lösen das Chromatgummibild auf, besonders leicht in der Wärme. Kohlensaures Natron wirkt nur langsam. Die Chromgummibilder entwickeln

---

1) Husnik, Gesammtgebiet des Lichtdr. 1877. S. 132.

2) Phot. Wochenblatt, Bd. 3, Nr. 48.

3) Der dem Gemenge einverleibte Farbstoff wird dadurch fixirt (Dingl. Polyt. Journ Bd. 201, S. 467; Polytechn. Notizbl. 1871, No. 17, 21). — Chromatgelatine wird ebenfalls zum Appretiren und Wasserdichtmachen von Zeugen, nach der Belichtung) benützt (Böttger, Polytechn. Notizbl. 1873, No. 11; Elsner, Chem. techn. Mitth. 1873—1874. S. 49; Schwarz, Dingl. Polyt. Journ. Bd. 217, S. 254). — Auch als Glaskitt wird Chromatleim empfohlen (Schwarz, Dingl. Polyt. Journ. Bd. 217, S. 254).

4) Phot. Corr. Bd. 1, S. 35.

5) Martin, Emailphot. 1872. S. 55.

6) Ibid. S. 56.

7) Ibid. S. 62.

8) Ibid. S. 122.

9) Ibid. S. 282.

10) Ibid. S. 283.

11) Phot. News 1874. S. 573.

12) Lucy-Fossarieu, Phot. Arch. Bd. 10, S. 292; Obernetter, Martin, Emailphot. S. 49; Lemling, d. praktische Photogr. 1861. S. 110.

13) Kleffel, Das Neueste d. Photogr. 1870. S. 4. — Melasse halte ich nicht für empfehlenswerht, weil sich ihre Zusammensetzung in jeder Fabrik und jedes Jahr je nach der Fabrikation ändert.

14) Geymet, Bulletin Société Franç. Phot. 1872. S. 185.

15) Die Anwendung dieser unzuverlässigen, relativ kostspieligen Substanz kommt immer mehr ausser Gebrauch und wird dafür Fruchtzucker angewendet. Allerdings wirkt Honig mehr hygroskopisch.

16) S. bei Glycerin.

17) Vergleiche hierüber bes. Martin, Emailphot. 1872; Krüger, Pyrophotographie. 1872; Geymet und Alker, Emaux photographiques, Paris.

sich schon in kaltem Wasser völlig, wodurch sie sich vortheilhaft von Gelatinebildern unterscheiden; sollte die Entwicklung langsam und schwierig vor sich gehen, so kann man die Lösung der vom Lichte nicht getroffenen Stellen sehr beschleunigen, durch Zusatz von 1—2 Proc. Soda zum Entwicklungswasser. Chlorkalk löst das belichtete Chromatgummi rasch auf und zerstört somit Kohlegummibilder.

Auch eine Gummischicht ist, ähnlich der Gelatine, dann am empfindlichsten, wenn sie so viel als möglich Kaliumbichromat, ohne dass dieses auskrystallisirt, enthält. Erzeugt man sich Pigmentpapiere mit Gummi und andererseits mit Gelatine, so wird man finden, dass die Gummi-Pigmentpapiere eine längere Exposition erfordern, als die Gelatinepapiere. Nach meinen Versuchen erfordern die ersteren etwa eine 5—10mal längere Exposition als die letzteren, wenn man gleich kräftige Bilder erhalten will. Carey Lea[1]) fand, dass Chromatgummi etwas empfindlicher ist, als ich gefunden habe; er gibt an, Chromatgelatine sei etwa dreimal empfindlicher als jenes; Bollmann[2]) aber findet Chromatgummi noch viel unempfindlicher im Verhältniss zur Gelatine, als ich gefunden habe. Ich fand Kaliumbichromat in Mischung mit Zucker empfindlicher, als Gummi und halte den, dem Gummi zugesetzten Zucker für ein Beschleunigungsmittel; nach Bollmann[3]) wirkt Arro-wroot ebenfalls beschleunigend.

Leim wirkt unter Umständen ganz eigenthümlich auf Gummi arabicum ein. Setzt man dem Leim etwas Gummi und ammoniakalisches Kaliumbichromat zu, so wird das Verhalten der Gelatine im Allgemeinen durch das Gummi wenig geändert; die Löslichkeit in heissem Wasser wird etwas erhöht,[4]) und um denselben Grad der Unlöslichkeit des Bildes in heissem Wasser wie bei reiner Gelatine zu erhalten, muss man länger exponiren.[5]) Säuert man aber das Gemisch mit Essigsäure an, so wird die getrocknete und belichtete Platte schwerer löslich, als eine ebensolche, welche nur mit Chromgelatine und Essigsäure erzeugt ist. Arabisches Gummi macht also in saurer Lösung die Gelatine schwerer löslich. Den Schlüssel zu dieser Erscheinung glaube ich in Graham's[6]) Beobachtung, dass Glutin und Arabinsäure eine schwer lösliche Verbindung geben, finden zu können

Borax macht das Gummmi dickflüssig. Borax wurde von Lucy-Fossarieu[7]) der Gummi-Zucker-Einstaublösung zugesetzt. Die alkalische Reaction des Borax macht das Chromat unempfindlich. Kalknitrat ertheilt dem Gummi eine enorme Klebekraft.[8])

Um den Process der Lichtwirkung auf Gummi arabicum und Kaliumbichromat analytisch verfolgen zu können, stellte ich mir ein reines Präparat dar. Die, durch wiederholtes Fällen von Gummi mit Salzsäure und Alkohol dargestellte, reine Arabinsäure wurde in reines arabinsaures Kali verwandelt. Um ein dem Neubauer'schen Kalisalz ($C_{12}H_{20}O_{10})_3$, K_2O ähnliches gummisaures Kalisalz zu erhalten, löste ich etwa 100 Gewichtstheile Gummisäure und 12 Gewichtstheile Aetzkali in Wasser. Als

---

1) Phot. Arch. Bd. 6, S 416.

2) Handb. d. Photogr. 1862, S. 190.

3) Ibid. S. 176.

4) Deshalb wird dem Mundleim Gummi nebst Zucker zugesetzt (Polytechn. Notizbl. 1874, No. 4; Elsner, chem. techn. Mitth. 1873—1874, S. 154).

5) Gummizusatz zur Lichtdruckgelatine begünstigt das schnelle Verdrucken der Platten; Lemling, Photoverrotypie. 1870, S. 51.

6) Ann. Pharm. Bd. 121, S. 56.

7) Phot. Arch. Bd. 10, S. 222.

8) Ein solches Gemenge wird als vegetabilischer Leim oder Kitt verwendet (Elsner, Chem. techn. Mitth. 1870—1871, S. 114).

ich die Aschenbestimmung in der bei 100 Grad C. eingetrockneten Masse vornahm und aus dem rückständigen Kaliumcarbonat das Kali berechnete, fand ich 10,13 Proc. Kali; dieser Gehalt kommt dem nach jener Formel zusammengesetzten nahe.

Von diesem arabinsauren Kali mischte ich die Lösung mit Kaliumbichromat. Bei 100 Grad C. wurde sie sehr bald grün und war dann nach dem Trocknen ganz unlöslich. Ich musste daher bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen lassen und nachdem eine mehrwöchentliche Lichtwirkung die Schicht tief gebräunt hatte, digerirte ich sie mit kaltem, dann mit heissem Wasser und kochte schliesslich, um alle Chromsäure zu entfernen, mit Ammoniak. Die grüne Masse wurde lange Zeit bei 120—130 Grad getrocknet und dann der organischen Elementaranalyse unterworfen.

Dieselbe ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	37,41,
Wasserstoff	5,63,
Chromoxyd	5,76,
Kali (K_2O)	9,30.

Der in dem Porzellanschiffchen verbleibende Rückstand enthielt Kaliumchromat und Kaliumcarbonat nebst unzersetztem Chromoxyd. Der Inhalt wurde in ein Kölbchen gespült, mit Salzsäure zerlegt und die entweichende Kohlensäure durch einen Kaliapparat geleitet, wie gewöhnlich bestimmt und zu der aus der Verbrennungsröhre erhaltenen Kohlensäure addirt. Das ungelöste Chromoxyd wurde auf einem Filter gesammelt, im Filtrat die Chromsäure zu Chromoxyd mit Alkohol reducirt und mit Ammoniak gefällt. Nachdem das Chromoxyd abfiltrirt war, wurde das Chlorkalium zur Trockene verdampft und als solches gewogen.

Die organische Substanz nach Abzug der Mineralbestandtheile lässt folgende Procentzusammensetzung berechnen:

	gefunden	Berechnete Zusammensetzung für $C_6H_{10}O_5$
Kohlenstoff	44,04	44,44,
Wasserstoff	6,63	6,17.

Die Zusammensetzung der in dem unlöslichen belichteten Chromatgummi vorfindlichen organischen Substanz stimmt also sehr nahe mit der wasserfreien Arabinsäure überein und man kann annehmen, dass das unlösliche photographische Bild aus gummisaurem (oder wahrscheinlicher metagummisaurem) Chromoxyd und Kali besteht. Also auch hier wird das unlösliche Lichtbild nicht durch eine oxydirte organische Substanz gebildet, sondern durch den in seiner Zusammensetzung nicht geänderten und an Chromoxyd gebundenen ursprünglichen organischen Körper, die Arabinsäure.

Jetzt erst will ich von einem Obernetter'schen Einstaubverfahren[1]) sprechen, welches mit meinem Befund in Widerspruch zu stehen scheint. Obernetter belichtet ein glycerinhaltiges Chromatgelatinebild und staubt es dann mit Zinkstaub ein. Der Zinkstaub klebt an den nicht belichteten Stellen und dringt mehr oder weniger tief ein. Ist die Platte gehörig eingestaubt, so wäscht man mit Wasser einen Theil des Chromsalzes aus und lässt die Platte freiwillig trocknen. Die Platte wird dann durch Erhitzen oder im Lichte unlöslich gemacht. Behandelt man jetzt mit verdünnter Salzsäure, so werden nur jene Stellen, welche von Zinkstaub durchdrungen waren, löslich. Druckerschwärze wird dort abgestossen, heisses Wasser löst die Gelatine dort auf. Obernetter schreibt diesen Process der reducirenden Wirkung des Wasserstoffes in statu nascendi zu; er geht von der Ansicht aus, die unlösliche

1) Phot. Corr. Bd. 11, S. 32.

Gelatine sei oxydirte Gelatine und könne durch Reduction wieder in die lösliche Form übergeführt werden. Ich habe für Gelatine und Gummi nachgewiesen, dass die im Lichte unlöslich gewordenen Gemenge aus Chromoxyd und unveränderter Gelatine, resp. Gummi bestehen und kann den erwähnten Versuch nur durch eine Auflockerung der Gelatine an den eingestaubten Stellen durch die Glasbläschen, dadurch bewirkte Wasseraufsaugung und leichtere Löslichkeit in der nunmehr fein zertheilten Masse erklären, denn die sogen. unlösliche Chromoxydgelatine ist ja in feiner Vertheilung in heissem Wasser löslich.

Dem Gummi arabicum hat man wiederholt das Dextrin oder Stärkegummi substituirt. Es bräunt sich nämlich ebenfalls mit Kaliumbichromat im Lichte und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften. Dadurch aber, dass das Chromatdextrin im Lichte seine Löslichkeit im Wasser lange Zeit nicht verliert, sondern auch in kaltem Wasser nunmehr mit bräunlicher Farbe löslich ist, unterscheidet es sich vom Gummi arabicum und gleicht in dieser Eigenschaft dem Zucker; erst nach mehrwöchentlicher Belichtung wird das Gemenge unlöslich.

Dextrin wird zu dem Einstaubverfahren ebenso wie Gummi arabicum angewendet und wurde besonders von Liesegang,[1]) Krüger,[2]) v. d. Forst[3]) und Wratten[4]) zu diesem Zwecke empfohlen. Es soll mehr Kaliumbichromat vertragen als Gummi arabicum. Für sich allein wird es nicht verwendet, sondern Zucker und ähnliche Körper zugesetzt. Husnik[5]) dagegen zieht dem Dextrin das Gummi arabicum (Einstaubverfahren) vor. Auch zur Photolithographie wird Dextrin verwendet.[6]) Wenn das Dextrin dem Gummi arabicum bei solchen Methoden, wo von hygroskopischen Eigenschaften Gebrauch gemacht wird (Einstaubverfahren), mit Erfolg Concurrenz macht, so ist es in solchen Fällen, wo es auf die Unlöslichkeit der belichteten Bildstellen ankommt, nicht im Stande, das arabische Gummi zu ersetzen.

II. Verhalten des Traganths gegen Chromate.

Traganth ist im Gemisch mit Kaliumbichromat wohl ebenso lichtempfindlich wie Gummi, d. h. es bräunt sich ebenso rasch wie dieses; die ungemein schwierige Löslichkeit im Wasser steht aber seiner Anwendung in der Chromatphotographie hinderlich im Wege. Es besteht mehr als zur Hälfte aus dem, in heissem Wasser nahezu unlöslichen[7]) und nur aufquellbaren Bassorin; im besten Falle ist im Traganth etwa 50 Proc. wasserlösliches Arabin enthalten.[8]) Nach dem Belichten des im Dunkeln getrockneten Gemenges mit Kaliumbichromat erhält man ein braunes Bild, dessen unbelichtete Partien in heissem Wasser aufschwellen. Ich versuchte die von Schmid[9]) angegebene Eigenschaft der verdünnten Salzsäure und Schwefelsäure: gequollenen Traganth zu lösen, zur Bildentwickelung auszunützen. Ich hatte mit angesäuertem heissen Wasser einigen Erfolg, denn die Chromatbilder erschienen dann

1) Phot. Arch. Bd. 10, S. 3.
2) Die Pyrophotographie, Berlin 1872, S. 60.
3) Phot. Arch. Bd. 12, S. 956.
4) Phot. Mitth. Bd 11, S. 113.
5) Gesammtgebiet d. Lichtdrucks 1877, S. 88.
6) Husnik, Gesammtgebiet d. Lichtdrucks, S. 126.
7) Flückinger, Pharmakognosie des Pflanzenreichs. 1867. S. 12.
8) Löwenthal und Hausmann, Ann. Pharm. Bd. 89, S. 112.
9) Ann. Pharm. Bd. 51, pag. 29.

besser, wenn auch nur unvollkommen infolge der unvollständig erfolgten Lösung. Bei längerer Digestion mit verdünnten Säuren lösen sich auch die belichteten Stellen. Traganth scheint nach alledem zur Verwendung in der Chromatphotographie nicht besonders geeignet zu sein; eher noch im Lichtdruck, keinesfalls aber im Pigmentverfahren etc.

III. Verhalten des Albumins gegen Chromate.

Die Photographen hatten seit langer Zeit dem Albumin, welches sie im Negativ- und Positiv-Verfahren anwendeten, ihre Aufmerksamkeit zugewendet, und auch in der Chromatphotographie eingeführt. Wässerige Albuminlösung wird durch Chromsäure coagulirt, durch Kaliumbichromat aber nicht verändert.

Albuminlösung mit Kaliumbichromat wird nach dem Trocknen im Lichte unlöslich. Poitevin überzog 1861 (Comptes rendus Bd 52, S. 95; Dingler's Polytech. Journ. Bd. 159, S. 444; Bd. 162, S. 298; Fortschr. Phys. 1861. S. 290) Papier mit einer solchen Lösung, welcher er ein feines Pulver von Kohle oder eines anderen unlöslichen farbigen Körpers zugesetzt hatte und trocknete es im Dunkeln. Dies Papier, mit dem Negativ des zu reproducirenden Objectes bedeckt, wird mehrere Minuten lang exponirt und dann mit gewöhnlichem Wasser gewaschen, welches an den nicht isolirten Stellen die Albuminschicht löst und den darin vorhandenen Farbstoff fortschwemmt Man erhält also auf diese Weise ein positives Bild in Schwarz oder nach Wunsch in irgend einem anderen Farbenton.

Im Pigmentverfahren hat aber Albumin derzeit keine Verwendung gefunden, dagegen wird es zu Umdruckpapieren oder für direkte Copirprocesse auf Zink oder Kupfer (für sich allein oder gemischt mit Fischleim) benutzt.

Chromalaun wirkt auf Albuminlösung nicht; lässt man dies Gemisch an der Luft zur Trockene verdunsten, so löst es sich wieder in kaltem Wasser auf, bis auf einen geringen Rückstand. — Albuminpapier, welches in der Hitze oder durch Alkohol coagulirt war, wurde mehrfach als Uebertragungspapier, anstatt des mit Alaun unlöslich gemachten Gelatinepapieres empfohlen.[1]) (Vergl. auch Seite 392.) Auch wurde photolithographisches Uebertragungspapier mit in der Hitze coagulirtem Eiweiss überzogen, bevor die eigentliche lichtempfindliche Schicht aufgetragen wurde.[2])

Das mit Chromat eingetrocknete Albumin ist sehr lichtempfindlich, wenn auch nicht in dem hohen Grade wie Gelatine; es wird im Lichte braun und in Wasser unlöslich. Wird ein mit Chromatalbumin überzogenes Papier nach der Belichtung unter einem Negativ mit Druckerschwärze eingeschwärzt und dann mit Wasser behandelt, so lösen sich alle nicht belichteten Stellen auf und werden weiss.

Zu den Zwecken der Chromatphotographie kann man sich des natürlichen flüssigen Hühnereiweisses, sowie des künstlich dargestellten festen Eiweisses (Albumin),

---

1) Marion, Phot. Arch. Bd. 11, S. 108; Jeanrenaud, ibid. S. 34; Davies, Phot. News. 1875, S. 438, 486 und 490. — Vergl. übrigens Johnson „History of Carbon printing" Phot. News. 1877. S. 405; Monckhoven ibid. S 418. — Nach Waldack, Phot. News. 1877, S. 105, coagulirt Hitze (trockene und feuchte) und Alkohol das trockene Albumin sehr unvollständig, ungenügend für Kohle-Transportpapier. Silbernitrat coagulirt wohl völlig, sei aber unpraktisch. Besser sind Cadmiumsalze. — Ueber Pigmentdruck auf Eiweisspapier vergl. Vogel, Lehrbuch d. Photogr. 1874, S. 371.

2) Osborne, Martin, Emailphotogr. 1872, S. 127.

wie es in den Handel kommt, bedienen. Im Allgemeinen ist es räthlicher, sich des frischen, zu Schnee geschlagenen und dann geklärten Albumins zu bedienen, weil man hierbei die Garantie der Reinheit hat, der Kostenpunkt und die Bequemlichkeit wird den Praktiker aber mit Recht zum käuflichen festen Albumin greifen machen. Weil man oft in die Lage kommt, Recepte derartig umrechnen zu müssen, dass man das flüssige frische Eiweiss durch festes und umgekehrt ersetzen will, so will ich anführen, dass ein Ei etwa 25 g Eiweiss und 17 g Dotter gibt; das in einem Ei enthaltene feste Eiweiss beträgt etwa 3—4 g.[1]) Aus den Vogeleiern erhält man im Allgemeinen etwa 12 Proc. trockenes Eiweiss.[2]) Will man aus festem Albumin eine, dem im Hühnerei vorkommenden analoge, Lösung herstellen, so muss man 1 Gewichtstheil festes Albumin in 6—8 Gewichtstheilen Wasser lösen.

Die käuflichen Handelssorten des festen Albumins sind leider oft, ja meistens, verfälscht. Es kommen Sorten vor, welche sich nur zur Hälfte in Wasser lösen. Solche Sorten sind schlecht, weniger deshalb, weil sie merklich andere Resultate geben als total lösliche Qualitäten, sondern weil sie zu arm an Albumin sind. Sehr oft kommen Verfälschungen des Albumins mit Gummi und Dextrin vor, welche am schwersten zu erkennen sind, weil sich diese Bestandtheile in Wasser leicht lösen, während Traganthgummi und Leim fast unlöslich sind.

Es fehlt noch an sicheren Prüfungsmethoden für das Albumin. Am besten scheint noch Caillet's[3]) und Ziegler's[4]) Methode zu sein, nach welch' letzterer eine 20proc. Albuminlösung durch eine 20proc. kochende Alaunlösung gefällt und der Niederschlag auf einem tarirten Filter gewogen wird. Uebrigens muss ich erwähnen, dass ein mässiger Gummi- und Dextringehalt des Albumins in der Chromatphotographie so gut wie gar nichts schadet und den Process in keinerlei Weise stört. Albuminsorten, welche einen geringen Lösungsrückstand hinterlassen, können ohne Anstand verwendet werden.

Reines Blutalbumin — und das gegenwärtig in den Handel kommende ist ja sehr rein und wenig gefärbt — wirkt ebenso wie Eieralbumin, so dass man in der Chromatphotographie bei der Anwendung des käuflichen festen Albumins wenig Störungen zu befürchten hat, selbst wenn es mit Bluteiweiss verfälscht sein sollte.

Witz[5]) gab eine Tabelle an, mittels welcher man aus dem spezifischen Gewicht der Albuminlösungen, den Gehalt derselben an festem Albumin berechnen kann.

Schon Poitevin[6]) wendete zu seinen Photolithographien als Uebertragungspapier ein chromirtes Albuminpapier an. Auch Kohlebilder lassen sich mit Chromatalbumin machen, wie ebenfalls schon Poitevin und später Blair[7]) angibt. Auch von Morvan[8]) und besonders Husnik,[9]) Geymet,[10]) Märkl,[11]) Liesegang,[12])

---

1) Muspratt, Technische Chemie. 3. Aufl., 2. Bd., S. 910.
2) Neues Handwörterb. d. Chemie von Fehling. 2. Bd., S. 1140.
3) Dingl. Polyt. Journ., Bd. 170, S. 158.
4) Muspratt. Techn. Chemie. 3. Aufl., 2. Bd., S. 916.
5) Phot. Corr. Bd. 13, S. 120; Elsner, chem. techn. Mitth. 1875—1876. S. 75.
6) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 139, S. 199.
7) Martin, Emailphotogr. 1872, S. 232.
8) Ibid. S. 123.
9) Gesammtgebiet des Lichtdrucks. 1877, S. 128.
10) Phot. Arch. Bd. 14, S. 152.
11) Phot. Corr. Bd. 13, S. 125.
12) Martin, Emailphotogr. 1872, S. 120.

Beck[1]) wurde Chromat-Albuminpapier zur Photolithographie empfohlen; es leistet ganz vortreffliche Dienste. Dem Chromatalbumin wurde (zu photolithographischem Papier) auch Gummi arabicum beigemengt.[2]) Das im Lichte unlöslich gewordene Chromatalbumin ist widerstandsfähiger als Gummi arabicum.

Albumin wird durch Chromate nach längerem Liegen im Dunkeln freiwillig unlöslich, wie wir es beim Leim und Gummi gesehen haben. Die getrockneten Schichten halte ich aber in dieser Beziehung für haltbarer als Gelatine; denn sie werden in etwa acht Tagen unlöslich. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass mit Albumin und Chromat präparirte photolithographische Papiere in einigen Tagen nicht mehr mit Vortheil verwendbar sind. Wässeriges Albumin hält sich mit stark ammoniakalischem Kaliumbichromat lange lichtempfindlich, so dass man es einige Wochen lang unzersetzt aufbewahren kann, natürlich vor Licht geschützt, wenn man dem Gemenge, als Schutz gegen Fäulniss, einige Tropfen Carbolsäure zugesetzt hatte; sonst muss man es schon nach zwei bis drei Tagen wegschütten. — Das feste Albumin löst sich rasch in einer stark ammoniakalischen Chromatlösung und deshalb muss man zu chromirende Albuminpapiere bei Anwendung einer solchen, von rückwärts auf dem Bade schwimmen lassen und diese sind daher in dieser Beziehung heikler als Gelatinepapiere zu behandeln.

Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumbichromat kann man nicht ausschliesslich auf eine secundäre Wirkung des Chromoxydes zurückführen, denn Chromoxyd bewirkt nicht die Unlöslichkeit des Albumins. Hier dürfte vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins (derlei Abkömmlinge gibt es ja viele) das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin; nähere analytische Daten lassen sich bei der complicirten Zusammensetzung des Albumins wohl nicht geben.

IV. Das Glycerin in der Chromatphotographie.

Ein vielfach benutztes Hilfsmittel der Chromatphotographie ist das Glycerin. Kaliumbichromat bräunt das Glycerin im Lichte; dabei verliert dieses etwas von seiner Klebrigkeit. Besonders rasch verläuft der Zersetzungsprocess im Sonnenlichte, wenn die Schicht dünn ausgebreitet ist; die Grünfärbung beginnt schon nach wenigen Minuten. Man kann nach Bollmann (s. S. 471) mit Glycerin, Kohle und Chromat Kohlebilder erhalten, jedoch sind sie lange nicht so dauerhaft, wie Gelatinebilder. Von der Lichtempfindlichkeit des Chromatglycerins macht man deshalb keinen Gebrauch.

Dagegen nützt man die Eigenschaft des Glycerins, den Leim biegsam und elastisch zu machen, vielfach aus. Solche Gemenge bleiben immerfort elastisch und faulen nicht. So werden Buchdruckwalzen erzeugt, Gelatinefolien zum Ablösen des Collodionnegativs vom Glas elastisch gemacht und dem Gelatineüberzug bei Pigmentpapieren mittels Glycerin eine grössere Biegsamkeit und eine erhöhte Löslichkeit verliehen (s Seite 355).

Glycerin wurde auch im Einstaubverfahren dem Gummi arabicum zugesetzt, um die hygroskopischen Eigenschaften desselben zu erhöhen[3]).

---

1) Martin, Emailphotogr. 1872, S. 268.

2) Leth, Martin, Emailphotogr. 1872. S. 80.

3) Siegwart, Phot. Arch. Bd. 10, S. 61; Obernetter, Martin, Emailphotographie. 1872. S. 55 und S. 282; Husnik, Gesammtgeb. d. Lichtdr. 1877. S. 88 und S. 106, setzt dem Gemenge von Gummi, Traubenzucker und Honig (zum Einstaub-

V. Verhalten des Zuckers gegen Chromate.

Nachdem wir das Verhalten der Chromatgelatine gegen verschiedene Agentien betrachtet haben, gehen wir zu einem in seinem ganzen Wesen von jener wesentlich verschiedenen Körper wesentlich verschiedenen Körper, zum Rohrzucker, über. Ohne mich auf dessen hinlänglich bekannten chemischen Eigenschaften, welche bei der Gelatine erst festgestellt werden mussten, einzulassen, bespreche ich gleich sein Verhalten gegen Chromate.

Chromsäure oxydirt den Zucker auch im Dunkeln rasch unter Bräunung. Kaliumbichromat verändert den Zuckersyrup nicht. Im Dunkeln ist er wochenlang unzersetzt haltbar, im Lichte bräunt er sich sehr langsam. Wurde das Gemenge zuvor an der Luft im Finstern über Chlorcalcium eingetrocknet, so erfolgt die Bräunung im Licht ungleich rascher. Jedoch erfolgt die Bräunung bei der Chromatgelatine rascher als beim Zucker, so dass man ein Gemenge von Kaliumbichromat mit Zucker als weniger lichtempfindlich bezeichnen muss, als das mit Gelatine. Der im Licht gebräunte Chromatzucker hat seine Löslichkeit nicht eingebüsst; er muss viele Wochen belichtet werden, bis das Chromat so zersetzt ist, dass sich chromsaures Chromoxyd im Ueberschuss bildet. Dieses letztere bleibt dann nach der Behandlung mit Wasser ungelöst, so dass man nicht behaupten kann, der Zucker wird durch Kaliumbichromat in Wasser unlöslich. Wohl aber verliert er durch die Lichtwirkung seine hygroskopischen Eigenschaften, denn an den belichteten Stellen bilden sich Oxydationsproducte und Chromoxydsalze, welche wenig geneigt sind, Wasser zu absorbiren.

Um den chemischen Vorgang beim Belichten von Zucker und Kaliumbichromat kennen zu lernen, stellte ich mir eine concentrirte Zuckerlösung in einer gesättigten Kaliumbichromatlösung her. Dieselbe liess ich frei an Licht und Luft verdunsten und 3—4 Wochen lang dem Einfluss des intensiven Tageslichtes (Sonnenlichtes) ausgesetzt. Die oftmals umgerührte und zerkleinerte Masse war schwarzbraun geworden. Ich löste eine Partie in Wasser auf und prüfte das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mittels Chlorcalciums auf Oxalsäure, welche bei sonstigen Oxydationen des Zuckers oft auftritt. Nach der wiederholten Prüfung konnte ich die Abwesenheit von Oxalsäure behaupten, denn die Flüssigkeit trübte sich nicht im geringsten. Es war also möglich, dass die Oxydation noch nicht so weit gegangen war und sich Zuckersäure gebildet hatte. Um auf diese Säure zu prüfen, fällte ich die mit Essigsäure stark angesäuerte Flüssigkeit zur Entfernung der Chromsäure mit Baryumnitrat, neutralisirte das Filtrat mit Ammon, engte es ein und versetzte es mit Bleinitrat; die Zuckersäure hätte sich jetzt als unlöslicher Niederschlag ausscheiden müssen, was nicht geschah. Zuckersäure hatte sich somit auch nicht gebildet. Es ist dadurch die Unrichtigkeit von Swans[1]) und Krüger's[2]) Meinung, der Zucker werde im Licht zu Oxalsäure und Zuckersäure oxydirt, nachgewiesen.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein, um das Oxydationsproduct zu isoliren. Ich fällte aus dem belichteten und gelösten Chromatzucker die Chromsäure mittels

---

verfahren) im Sommer etwas Glycerin zu. — Ein Klebemittel, welches durch Austrocknen nicht abspringt, erhält man durch Zusatz von 10 Proc. Glycerin zu Gummi arabicum (Polytechn. Centr.-Bl. 1874, S. 608; Elsner, Chem. techn. Mitth. 1873—1874. S. 139).

1) Phot. Corr. Bd. 7, S. 145.

2) Handb. d. Photogr. 1877, S. 468.

Barytwassers aus, filtrirte und destillirte nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure. Es ging reichlich ein stark saures klares Destillat über, welches nach Ameisensäure roch. Ich sättigte dasselbe heiss mit Bleicarbonat. Das Filtrat dampfte ich zur Krystallisation ein und erhielt glänzende, durchsichtige Säulen, die in Weingeist unlöslich waren. Sie verloren beim Trocknen bei 100 Grad C. nur 0,21 Proc. Wasser, welche geringe Menge als hygroskopisches Wasser und nicht zur Formel gehörig zu betrachten ist. In einer Partie bestimmte ich das Blei quantitativ, indem ich das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte, dieselbe verdampfte, dann das schwefelsaure Blei gelinde glühte und daraus das Blei als Metall berechnete. Ich erhielt einen Bleigehalt, der ganz mit dem des ameisensauren Bleies stimmte.

	Berechnet	Gefunden	
		a	*b*
$2(CHO_2)$	—	—	—
Pb . . .	69,69	69,43	69,56.

Die Fähigkeit des Bleisalzes, Silber und Quecksilbersalze in der Hitze zu reduciren, bestätigen die Auffindung der Ameisensäure.

Zucker bildet demnach mit Kaliumbichromat im Lichte Ameisensäure. Die Oxydation geht also in derselben Weise vor sich, wie beim Destilliren von Zucker mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, bei welcher Oxydation so reichlich Ameisensäure auftritt, dass man darauf eine Darstellungsmethode derselben gründen kann. Damit ist die Frage gelöst und das bei der Chromatphotographie auftretende wichtigste Oxydationsproduct bekannt. Die Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Kaliumchromat und Schwefelsäure in der Hitze sind den Chemikern schon seit Jahren bekannt, und für sehr viele organische Substanzen angegeben; die Ameisensäure ist immer einer der wichtigsten Bestandtheile

Beim Belichten von Gemengen von Chromat und Zucker, Gelatine, Gummi, etc. bildet sich also ameisensaures Chromoxyd (basisches, mit chromsaurem Chromoxyd) und das Chromoxyd seinerseits bewirkt, wie wir es bei der Gelatine gesehen haben, secundäre Erscheinungen (Unlöslichkeit).

Ich habe erwähnt, dass der belichtete Chromatzucker die hygroskopische Eigenschaft mehr oder weniger einbüsst. Noch auffallender tritt diese Erscheinung beim Traubenzucker ein, welcher selbst ziemlich stark hygroskopisch ist und daher, wenn er diese Eigenschaft verliert, einen grösseren Contrast darbietet. Der Zucker wird dem Gummi oft zugesetzt,[1]) um Einstaubbilder zu erlangen, welche auf dem Princip: Chromatzucker verliert im Licht die hygroskopischen Eigenschaften, beruhen. Haucht man derartige Bilder an und stäubt sie mit Graphit oder einem anderen feinen Pulver ein, so haftet dasselbe nur an den klebrigen, vom Licht geschützten Stellen Traubenzucker wird von Liesegang,[2]) Siegwart,[3]) v. d. Forst,[4]) Ferrier,[5]), Husnik,[6]), Nagel,[7]) aus oben erwähntem Grunde dem Rohrzucker vorgezogen, mit-

1) Vergl. Martin, Emailphotogr. 1872.
2) Phot. Arch. Bd. 10, S. 3.
3) Phot. Arch. Bd. 10, S 61.
4) Phot. Arch. Bd. 12, S. 256.
5) Phot. Arch. Bd. 10, S. 1.
6) Gesammtgebiet d. Lichtdrucks. 1877. S. 88.
7) Martin, Emailphot. 1872, S. 282.

unter statt dessen auch Honig[1]) angewendet. Von allen ähnlichen hygroskopischen Körpern (Honig, Glycerin, Rohrzucker) scheint der Traubenzucker im Einstaubverfahren am sichersten und besten zu wirken.[2]) Honig und Glycerin wirken mehr hygroskopisch, allein ersterer ist unzuverlässig und das letztere mit Erfolg nur neben Traubenzucker verwendbar. Dem Zucker wird meist Gummi arabicum[3]) oder seltener Eiweiss[4]) beigemengt, oder ein Gemenge von beiden[5]), oder ein Gemenge von Gummi und Leim.[6])

Dadurch, dass Zucker und ebenso Traubenzucker zu Ameisensäure oxydirt werden, welche mit dem entstandenen Chromoxyd ein wenig hygroskopisches basisches Salz geben, lässt sich die Erscheinung vollständig erklären. Zu bemerken ist, dass die belichteten Stellen durchaus nicht völlig das Vermögen, Feuchtigkeit anzunehmen, verloren haben, sondern es nur in geringerem Masse besitzen, als der unveränderte Zucker.

Kaliummonochromat kann mit Zucker monatelang dem Lichte ausgesetzt werden, ohne dass eine bedeutende Zersetzung eintreten würde. Das Gemenge nimmt eine sehr geringe helle Bräunung erst nach sehr langer Zeit an; hier finden wir also dieselbe Unempfindlichkeit wie bei der Gelatine. Kaliumammoniumchromat gibt mit Zucker sehr empfindliche und sehr haltbare Schichten, welche für sich allein aber keine Verwendung finden.

Auch mit Chromatzucker allein kann man Lichtbilder erhalten, jedoch sind sie sehr verletzlich und der Process unsicher,[7]) weshalb man Gummi etc. den Einstaubplatten zusetzt.

Zucker wird auch oft der Gelatine, sowohl zum Lichtdruck[8]) als auch besonders zum Pigmentverfahren (s. S. 354) zugesetzt. Chromatzucker mit wenig Leim dient zum Einstaubverfahren.[9]) Er soll die Vermehrung der Geschmeidigkeit und der Löslichkeit der Gelatine bewirken und genügt in der That beiden Anforderungen. Bekanntlich beruht ja die leichte Löslichkeit des Mundleims auf seinem Zuckergehalt. Bei der Lichtdruckgelatine wirkt Zucker oder Gummi arabicum-Zusatz ungünstig, weil die Schicht weich und mürbe wird und sich rasch verdruckt.

In der Photogalvanographie ist ein Mittel, die Löslichkeit der nicht belichteten Gelatine zu erhöhen und die Entwickelung mit heissem Wasser zu erleichtern, sehr erwünscht. Diese Vortheile bewirkt ein Zuckerzusatz zur Gelatine; dieser Zusatz

---

1) Duchemin, Phot. Arch. Bd. 15, S. 203; Geymet, Phot. Arch. Bd. 13, S. 255; Jacobi, Phot. Corr. Bd. 10, S. 184; Waterhouse, Phot. News. 1872. S. 471; Leth, Phot. Arch. Bd. 11, S. 84; Depaquis, Phot. Arch. Bd. 7, S. 251.

2) Auch Krüger, Pyrophotographie 1872. S. 65.

3) Siehe S. 472.

4) Joubert, Bollmann, Darstellung phot. Kohlebilder. 1862. S. 40; Garnier-Salomon, Phot. Arch. Bd. 12, S. 3; Liesegang, d. praktische Photogr. 1861, S. 110, für das Einstaubverfahren.

5) Window, Phot. Arch. Bd. 12, S. 72.

6) Martin, Emailphot. 1872. S. 62 und 64.

7) Ferrier, Phot. Arch. Bd. 10, S. 1; Liesegang, ibid. S. 3; Krüger, Pyrophotographie 1872. S 65.

8) Waterhouse, Phot. Arch. Bd. 13, S. 195; Fischer, Phot. Arch. Bd. 10, S. 335; Monckhoven, Phot. Arch. Bd. 11, S. 224.

9) Lemling, der praktische Photograph. 1861. S. 111.

wurde in der Photographie zuerst von Woodbury[1]) mit Nachdruck empfohlen, ebenso von Scamoni,[2]) Monckhoven[3]) u. A. Der Zuckerzusatz wirkt nicht photographisch, denn der Belichtungsprocess ist bei der Chromatgelatine schon beendigt, bevor die Lichtwirkung auf den Chromatzucker recht zur Geltung kommt. Aber mechanisch befördert er die Löslichkeit der Gelatine in heissem Wasser sehr und zur Photogalvanographie kann ich den Zuckerzusatz warm empfehlen, er leistet treffliche Dienste.

1) Phot. Arch. Bd. 7, S. 29.
2) Handb. d. Heliographie 1872. S. 33.
3) Kohlephotographie 1876. S. 10.

SECHSUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

PIGMENTBILDER MITTELS GELATINE UND LICHTEMPFINDLICHER EISENSALZE.

Die merkwürdige Veränderung organischer Eisenoxydsalze (Ferridsalze) im Lichte, welche sich durch chemische Reduction zu Eisenoxydulsalz (Ferrosalz) und in gewissen Fällen durch Aenderung der Löslichkeit und hygroskopischen Eigenschaft kundgibt, entdeckten Garnier und Salmon im Jahre 1858. Sie gründeten darauf ein Einstaubverfahren und nannten die Bilder „Kohlebilder“. Poitevin bildete (1860, 1863 und 1878) diese Methode der Bilderzeugung weiter aus und war bestrebt, die Eisensalze zu analog allgemeiner photographischer Verwendung zu bringen, wie sie für Chromate speciell beim Pigment- und photomechanischen Reproductions-Verfahren vorhanden ist. Jene Methode, welche wir im IV. Bande dieses Werkes (Heft 13) Seite 202 genau beschrieben haben, konnten sich jedoch nicht einbürgern, und insbesondere für das Pigmentverfahren geben die Eisensalze nur minderwerthige Resultate, welche neben den mit Chromsalzen erzielbaren keinen Vergleich aushalten.

SIEBENUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

ANWENDUNG DES PIGMENTVERFAHRENS ZUR HERSTELLUNG EINGEBRANNTER EMAILBILDER AUF PORZELLAN, GLAS etc.

Wird ein Gemisch von Gelatine oder Gummi mit Chromaten mit gepulverter Emailfarbe der Glasmaler versetzt, so kann man nach der vorher beschriebenen Methode Pigmentbilder erhalten, welche sich auf Porzellan oder Glas übertragen und dann einbrennen lassen, indem die als Bindemittel dienende organische Substanz in der Glühhitze zerstört wird, während die Emailfarbe zurückbleibt und bei geeigneter Behandlung ein Schmelzfarbenbild (eingebranntes Emailbild) liefert.

Jacobsen schlug im Jahre 1872 vor,[1]) Pigmentbilder auf Thon oder Gyps zu übertragen und das Verfahren in der Weise für die Keramik dienstbar zu machen, dass man dem Pigmentpapiere (anstatt Tusche oder dergl.) Schmelzfarbenpulver zusetzt.

Ohne auf die Geschichte dieses Verfahrens hier weiter einzugehen, bemerken wir nur, dass grosse keramische Institute, wie Leisner in Waldenburg (Schlesien), nach ähnlichen Methoden ihre photokeramischen Bilder herstellen, wobei es nicht bekannt ist, ob empfindliche Gelatine oder vielleicht Gummischichten angewendet werden.

Hans in Berlin regte die Fabrikation von einbrennbaren Pigmentpapieren in den „Londoner Autotype-Works“ an.[2])

Eine verlässliche Beschreibung zur Herstellung von keramischen Pigmentbildern gibt Franz Haberditzl in Wien[3]):

Die Bereitung des keramischen Pigmentpapieres ist sehr heikler Natur, erfordert nicht nur die genaue Kenntniss der keramischen Farben und Malerei, sondern auch die Kenntniss der verschiedenen Sorten von Gelatine und ihr Verhältniss zur keramischen Farbe und Chromatlösung.

---

1) Phot. Corresp. 1872. S. 239.

2) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1894. S. 260.

3) Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1896. S. 228.

Haberditzl macht aufmerksam, dass die Gelatine der grösste Feind der keramischen Farbe ist, denn beim Mischen von Gelatine mit keramischen Farben verbrennt die Gelatine und lässt eine Art Kohle zurück, welche den Glanz der Farbe sehr schädigt, ausserdem verleiht sie der damit gemischten Farbe nach dem Brennen ein sandiges Aussehen. Es handelt sich vor Allem darum, da man die Gelatine nicht entbehren kann, eine Gelatine anzuwenden, die vermöge ihrer Härte schnell erstarrt, daher nur eine geringere Quantität erfordert, und welche möglichst wenig Verbrennungsproduct hinterlässt.

Auch die Entwickelung und Uebertragung muss derartig sein, dass das Bild sich genau der Form des Gegenstandes anpasst.

Zur Herstellung des keramischen Pigmentpapieres stellt Haberditzl zwei Mischungen her:

1. Man löst 7 g reine, harte Gelatine in 100 g Wasser und setzt der Lösung 6 g Zucker zu.

2. Man nimmt 8 g Iridiumoxyd (oder ein anderes passendes Metalloxyd), reibt es sehr gut auf einer grossen, ca. 40 cm viereckigen Glaspalette, mit ca. 50 g Wasser so lange, bis das Wasser fast verdunstet ist, ab, dann giesst man die Gelatinepräparation No. 1 theilweise zu, verreibt so lange, bis alle Gelatinelösung beigegossen ist und die ganze Masse eine halberstarrte Sülze bildet.

Nun gibt man die ganze Masse in eine Porzellan-Abdampfschale, setzt die Schale in ein Gefäss mit warmem Wasser, bis Alles gelöst ist, dann wird die Lösung durch reinen Flanell in eine Flasche filtrirt. Diese Lösung lässt man in kaltem Wasser erstarren.

Nach zwei bis drei Stunden gibt man die Flasche mit der erstarrten Lösung in warmes Wasser und lässt sie langsam lösen.

Während dieser Zeit werden Spiegelglasplatten sauber mit Schlämmkreide geputzt. Eine grosse Spiegel-, Holz- oder Metallplatte, welche ca. 30 Stück Platten 9×12 fasst, wird nivellirt; man giesst nun die Lösung, welche für obige 30 Stück Platten ausreicht, auf die Platten, so wie es bei der Gelatinelösung für Lichtdruckplatten geschieht, gibt sie dann zum Erstarren auf die nivellirte Platte, wo die Lösung nach 10 Minuten erstarrt.

Die ganze Platte mit den 30 präparirten Platten wird dann binnen 24 Stunden an einen staubfreien Ort, ca. 15 Grad R., gestellt. Sind die Platten trocken, so können sie mehrere Monate aufbewahrt werden.

Zur Sensibilisirung werden die Platten in eine 3proc. Kaliumbichromatlösung während 10 Minuten gelegt, dann an einen kühlen dunklen Ort zum Trocknen gestellt.

Nachdem die Platten trocken sind, kann das Copiren hinter einem Negativ beginnen, welches bei mittlerer Beleuchtung ca. 25—30 Minuten beansprucht, doch ist dies ganz Sache der Erfahrung.

Ist das Copiren vollendet, so wird die Platte mit 2 proc. Rohcollodion übergossen, rings herum mit dem Federmesser eingeschnitten und in kaltes Wasser gelegt.

Das Wasser färbt sich durch Austreten des Chromates gelb; dieses Wasser wird durch frisches ersetzt und binnen fünf Minuten zweimal wiederholt. Dann gibt man ein weisses Papier in der Grösse der Platte auf die Gelatinehaut, giesst langsam warmes Wasser zu, bis die Collodionhaut mit dem darauf haftenden Bilde sich zu lösen beginnt, man zieht ab und entwickelt unter Brause mit warmem Wasser weiter.

Ist die Entwicklung beendet, so legt man die Copie in 5 proc. Alaunlösung, während fünf Minuten, nimmt die Copie sammt Papier heraus und fixirt mit Spiritus. Das Bild muss dann sofort auf den betreffenden Gegenstand übertragen werden, Collodionhaut nach oben. Nachdem das Bild trocken ist, wird die Collodionhaut mit ganz reinem Essigäther mit Baumwolle sehr schnell, aber vorsichtig, ohne zu reiben, abgewaschen.

Hat man den Gegenstand, d. h. die Stelle, worauf die Photographie kommt, nicht vorher mit Flussmittel, welches eingebrannt ist, versehen, so wird die Photographie mit einer Schicht Generalfluss mit etwas Rosafarbe gemischt, überzogen und dann gebrannt.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir, dass ein älteres Verfahren Haberditzl's die Herstellung übertragbarer und einbrennbarer photokeramischer Bilder zum Gegenstande hat,[1]) jedoch dabei das Lichtdruckverfahren benutzt wird.

---

1) Eder's Jahrb. f. Photographie für 1894. S. 267.

ACHTUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

ERZEUGUNG UND VERWENDUNG VON RELIEFS MITTELS DES PIGMENTVERFAHRENS ODER DER CHROMATGELATINE.

Die Chromatgelatine gibt nach der Belichtung Bildschichten, welche in kaltem Wasser an den nicht belichteten Stellen anschwellen und daselbst ein Relief bilden,[1]) während sie in heissem Wasser (nach Auflösung der nicht belichteten Stellen) ein Relief an den belichteten Stellen geben.

Diese Quellreliefs finden zu galvanoplastischen Abformungen, Abgiessen mittels Gyps etc. Verwendung. Derartige galvanoplastisch abgeformte Druckplatten wurden bei älteren (gegenwärtig kaum mehr geübten) heliographischen Processen verwendet. Gypsabgüsse solcher Quellreliefs können als indirecte Formen für galvanoplastische Copien dienen, jedoch sind diese Abklatsche meistens derb. Ferner kann man photographische Lithophanien, das sind dünne, gebrannte Porzellanplatten, welche in der Durchsicht dünnere Bildstellen (Transparente) zeigen; man stellt sie durch Ausgiessen der Gypsformen mit Kaolinerde in der bei der Porzellanfabrikation üblichen Weise her.

Gelatinereliefs, durch Auswaschen der Chromatgelatine-Bilder mit heissem Wasser, sind widerstandsfähiger als die vorigen; denn die unlösliche, durch Lichtwirkung gehärtete Chromatgelatine ist unvergleichlich viel härter, als die in Wasser angequollene unveränderte Gelatine. Deshalb verwendet man die unlöslichen Reliefs im Woodbury-Druck (s. S. 491) und kann sie auch zum Einpressen in Papier (in starken Satinirpressen) benutzen, wodurch ein Effect entsteht, welcher dem sogen. Wasserzeichen der Papiere sehr ähnlich, aber damit allerdings nicht identisch ist.[2])

---

1) Die nicht belichtete Chromatgelatine schwillt in kaltem Wasser 2—3 mal höher an, als das Niveau der trockenen, unlöslich bleibenden Gelatine beträgt

2) Siehe Eder's Jahrbuch für Photographie für 1890. S. 152; 1891. S. 205; 1895. S. 584; 1896. S. 40.

Um solche gehärtete Reliefs herzustellen, benöthigt man eine dicke Chromatgelatine-Schicht, welche wenig (oder auch gar kein) Pigment enthält, damit die Wirkung des Lichtes tief eindringen kann. Ferner sollen die Lichtstrahlen während des Copirens möglichst senkrecht einfallen, damit sich die Lichtwirkung nicht seitlich ausdehnt; man erreicht dies durch Copiren in directem, senkrecht einfallendem Sonnenlicht oder Auflegen eines viereckigen, oben und unten offenen geschwärzten Holzkastens, von etwa beiläufig $^1/_2$ m Höhe, welcher die seitlichen Strahlen abhält.

Die Chromatgelatine kann nach Art des Woodbury-Druckes zu einem Relief verarbeitet werden[1]) oder nach Husnik's Vorgang,[2]) durch Entwickeln in der Kälte mittels concentrirter Kaliumbichromat-Lösung und einer Bürste.

Man trägt die Chromat-Gelatinemischung 4—6 mm hoch auf Papier, so dass die getrocknete Schicht $^1/_2$ bis 1 mm hoch am Papiere bleibt. Fisch[3]) löst 200 g Gelatine in 1 Liter Wasser, welche man mehrere Stunden weicht und dann erst in der Wärme löst, überzieht damit Papier, trocknet und sensibilisirt durch 5 Minuten langes Baden in 2—4proc. Kaliumbichromat-Lösung.

Man belichtet reichlich unter einem klaren, gut deckenden Negative, legt die Copie auf eine plane, starke Glas- oder Metallplatte und giesst eine kalte, gesättigte Lösung von Kaliumbichromat, Rhodankalium oder -ammonium oder auch Essigsäure auf; man bürstet mit einer weichen Bürste und reibt während 2—3 Minuten. Die nicht belichteten Stellen bleiben löslich, absorbiren rasch das Lösungsmittel, werden weich, so dass sich durch Bürsten die weichen und anquellenden Theile entfernen lassen, während die belichteten intact bleiben und ein festes Relief bilden. Man belichtet das Relief dann noch 15 Minuten, wobei das Licht auf die gequollenen Stellen nicht wirkt (weil sie zu feucht sind), während die belichteten und deshalb nicht gequollenen Theile trocken genug sind, um noch weiter durch Lichtwirkung gehärtet zu werden; dann wäscht man mit kaltem Wasser, badet in Alaun und trocknet am Lichte. Man erhält so sehr widerstandsfähige, harte Reliefs.

Die galvanoplastische Abformung von Gelatinereliefs führt zur Photogalvanographie, einer heliographischen Reproductionsmethode, welche namentlich zu kartographischen Zwecken benutzt wird (siehe

1) Vergl. Vidal, Photoglyptie (Paris, bei Gauthier-Villars); deutsche Ausgabe bei W. Knapp in Halle a. S.

2) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1888. S. 247; 1889. S. 75.

3) A. Fisch, La Photographie au charbon. 1894. S. 69.

O. Volkmer, „Die Photogalvanographie“ 1894). Die heliographische Kupferätzung hat jedoch für die Zwecke des Kunstverlages, Gemälde und Halbton-Reproductionen aller Art, die Photogalvanographie in den Hintergrund gedrängt.

Die Abformung der mittels Pigmentverfahrens hergestellten Reliefs in weiches Blei (unter Anwendung hydraulischer Pressen) und Druck von Bildern mittels transparenter Gelatinefarben aus diesen Bleihohlformen führt zur Photoglyptie oder dem Woodbury-Druck, wie man das Verfahren nach seinem Erfinder nennt. Dieses Verfahren ist etwas umständlich auszuführen und vermag wegen der etwas höheren Herstellungskosten und geringeren Eignung zur Massenproduction nicht erfolgreich mit dem Lichtdrucke zu concurriren, obschon seine Resultate ausnehmend schöne sind. Leider ist der Woodbury-Druck in Deutschland und Oesterreich nicht im Betriebe vorfindlich, mit Ausnahme einer, zu Versuchen und Lehrzwecken dienenden completen Einrichtung an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, welche Anstalt die Einrichtungen des Braun'schen Etablissements in Dornach erworben hat. Ein vorzügliches Werk über dieses Verfahren ist Vidal's „Photoglyptie“ (Paris, bei Gauthier-Villars), deutsch bei W. Knapp in Halle a. S., worauf hiermit verwiesen wird.

NEUNUNDSECHZIGSTES CAPITEL.

HELIOGRAPHISCHE DRUCKVERFAHREN MITTELS PIGMENTDRUCKES.

Wir haben im Vorhergehenden ausführlich die Anwendung des Pigmentdruckes als photographische Copirmethode beschrieben, bei welcher insgesammt die farbige Pigmentschicht selbst zur Bilderzeugung dient. Ferner kann das auf eine starre Unterlage übertragene Pigmentbild, welches ein deutliches Relief bildet, einerseits zur Herstellung einer Druckform durch Abklatschen oder mittels Galvanoplastik dienen; andererseits wirkt das auf Metallflächen übertragene unlösliche Pigmentbild wie ein Aetzgrund, falls man solche Substanzen einwirken lässt, welche wohl das Metall, nicht aber das unlösliche Pigmentbild angreifen. Es liegt keineswegs im Plane dieses Werkes, eine detaillirte Beschreibung aller dieser Methoden zu geben, welche zur Herstellung von Druckplatten verschiedenster Art dienen, sondern es soll nur eine Uebersicht dieser photomechanischen Druckverfahren gegeben werden; bloss die Heliogravure (Photogravure) soll im Anschlusse genauer beschrieben werden, weil sie die wichtigste Anwendung des Pigmentdruckes zur Herstellung photographischer Kupferdruckplatten wurde.

Systematische Eintheilung der mittels des Pigmentverfahrens durchzuführenden photomechanischen Druckmethode.

Das auf irgend eine Fläche übertragene und warm entwickelte Pigmentbild besteht aus einem Relief von unlöslicher Gelatine, deren Pigmentgehalt für diese Verfahren nebensächlich ist; es kommt vielmehr hier nur die Fähigkeit der unlöslichen Gelatine

1. als Aetzgrund,
2. als Relief

zu wirken in Betracht und man kann somit die photomechanichen Druckverfahren, welche auf der Anwendung des Pigmentdruckes basirt sind, in zwei Hauptgruppen theilen:

Erste Gruppe: Das auf Metall oder eine andere ätzbare Fläche übertragene Pigmentbild wird mittels eines Aetzmittels, welches nur das Metall oder die freiliegende Unterlage auflöst, eingeätzt, wobei das unlösliche Pigmentbild als Aetzgrund dient. Hierher gehört

a) die Heliogravure oder Photogravure mittels Aetzung, welche für die Kupferdruckpresse geeignete Tiefdruckplatten liefert;
b) die Cuprotypie oder Chalkotypie in Halbton für die Buchdruckpresse, welche in analoger Weise jedoch zur Herstellung von Hochdruck-Clichés benutzt wird.

Zweite Gruppe: Das zu einem thunlichst kräftigen Relief entwickelte Pigmentbild wird abgeformt und die auf diese Weise erhaltene Hohlform als Druckplatte verwendet. Man kann hierbei verschiedene Wege einschlagen:

a) das auf eine polirte Metallplatte übertragene Pigmentrelief wird mittels der Galvanoplastik abgeformt und von der so erhaltenen hohlen Kupferplatte werden mittels fetter Schwärze in der Kupferdruckpresse Abdrücke hergestellt; d. i. die sogen. Photogalvanographie oder Heliogravure mittels Galvanoplastik (s. S. 490);
b) das Pigmentrelief wird mittels hydraulischer Pressen in weiche Bleiplatten eingepresst und dieser vertiefte Abklatsch zum Drucke mittels transparenter Gelatinefarben verwendet, wobei aber nur sehr schwacher Druck verwendet werden darf (sogen. Woodbury-Druck oder Photoglyptie (s. S. 491);
c) das Pigmentrelief wird mittels eines Stanniolblattes abgeklatscht, der Abklatsch hinterher durch Hinterkleiden verstärkt und ähnlich wie b) gedruckt (Woodbury's Stannotypie).

SIEBZIGSTES CAPITEL.

DIE HELIOGRAVURE ODER PHOTOGRVURE MITTELS ÄTZUNG.

Der Entdecker der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Gelatine und Kaliumbichromat, Fox Talbot, ist auch der Entdecker der heliographischen Metallätzung. In der Patentbeschreibung vom Jahre 1852 [1]) ist der erstgenannte photochemische Process und die letztgenannte Anwendung zur Erzeugung von Druckplatten mittels Aetzung beschrieben, wie bereits auf Seite 309 dieses Werkes erwähnt wurde. Talbot's eben erwähnte Methode ist der Ausgangspunkt für alle späteren Methoden geworden, bei welchen die Aetzung durch eine photographische Chromatschicht hindurch erfolgte und schon damals beschrieb Talbot die Methode, durch Anwendung von Netzstoffen sogen. Raster-Halbtonbilder zu erzeugen; dadurch wurde er zum Vater der Autotypie in der mehr als 40 Jahre später als neu aufgetauchten Heliogravure mit netzförmigen Raster-Halbtönen. Er legte der Pariser Akademie der Wissenschaften im Jahre 1853 nicht nur seine Abhandlung, sondern auch Abdrücke von seinen Stahlätzungen bei. Bei der Wichtigkeit dieser Talbot-Erfindung für die Entwickelung der späteren heliographischen Methoden theilen wir Talbot's Publication im Wortlaut in untenstehender Note mit [2]):

---

1) Auf Seite 145 des ersten Bandes, Abth. I., Zeile 11 von oben, soll es heissen „im Jahre 1852 fand Talbot" (statt 1853).

2) Talbot, „Ueber photographischen Stahlstich": „Das interessante Problem, Stiche auf Metallplatten, durch den blossen Einfluss der Sonnenstrahlen in Verbindung mit chemischen Verfahrungsarten hervorzubringen, hat schon mehrere ausgezeichnete Physiker beschäftigt. Der erste, welcher es zu lösen suchte, war Dr. Donné in Paris; ihm folgten Dr. Berres in Wien und später Hr. Fizeau in Paris. Dieselben benutzten sämmtlich als Ausgangspunkt eine versilberte Kupferplatte, auf welcher nach Daguerre's Methode ein Lichtbild hervorgebracht worden ist. Es scheint, dass man

Von noch grösserer Bedeutung war eine spätere Arbeit Talbot's, welche denselben Gegenstand betraf, jedoch die Anwendung der helio-

---

bisweilen sehr glückliche Resultate erhielt, dass aber dessenungeachtet diese Methoden nicht viel angewendet wurden, wegen der Schwierigkeiten und Unsicherheiten, auf welche man in der Praxis immer stiess. Dazu kommt noch, dass die erhaltenen Stiche sehr wenig Tiefe hatten, so dass man davon nur eine kleine Anzahl guter Abdrücke machen konnte.

Aus diesen Gründen glaubte ich, als ich im verflossenen Jahre diesen Gegenstand wieder aufnahm, das bisher eingeschlagene Aetzen Daguerre'scher Platten aufgeben und andere Wege einschlagen zu müssen, um photographische Stiche zu erhalten. Bei dieser Untersuchung stiess ich auf zahlreiche Schwierigkeiten, was ich wohl voraussah; ich hoffe aber endlich eine sichere und gute Methode gefunden zu haben, welche nicht zu mühsam ist, und die stets gelingt, wenn man sie mit Sorgfalt ausführt.

Ich bemühte mich hauptsächlich, ein Mittel zu finden, um den Stahl zu graviren, da eine Stahlplatte, wenn es auch nur gelingt, sie schwach zu ätzen, wegen ihrer Härte jedenfalls eine bedeutende Anzahl von Abdrücken liefern kann.

Die Bilder, welche ich der (französischen) Akademie der Wissenschaften mit dieser Abhandlung übersende, sind Abdrücke von Stahlplatten, die nach meiner Methode gravirt wurden, und zwar lediglich durch das Licht, weil ich sie in keiner Weise mit dem Grabstichel retouchiren wollte. Die Unvollkommenheiten, welche man an diesen ersten Proben eines neuen Verfahrens bemerkt, können in der Folge leicht verbessert werden.

Meine Methode ist folgende:

Ich tauche die Stahlplatte zuerst in Essig, welcher mit ein wenig Schwefelsäure geschärft werden muss, weil sonst die photographische Schicht auf der zu glatten Oberfläche der Platte nicht gut haften, sondern sich bald davon ablösen würde. Die Substanz, welche ich anwende, um auf der Oberfläche eine für das Licht empfindliche Schicht hervorzubringen, ist ein Gemisch von Knochenleim mit zweifach-chromsaurem Kali. Nachdem ich die Platte getrocknet und schwach erwärmt habe, überziehe ich ihre ganze Oberfläche gleichförmig mit diesem Leim; hierauf bringe ich die Platte auf einen ganz horizontalen Träger, und erwärme sie gelinde mittels einer darunter gehaltenen Lampe, bis sie gänzlich getrocknet ist. Alsdann muss die Oberfläche der Platte eine schöne gelbe Farbe zeigen, welche ganz gleichförmig ist. Wenn man auf ihr wolkige Stellen bemerkt, welche durch eine Art mikroskopischer Krystallisation hervorgebracht wurden, so ist dies ein Zeichen, dass das Verhältniss des zweifach-chromsauren Kalis zu gross ist, und man muss also eine neue Schicht herstellen, bei welcher dieser Fehler verbessert ist.

Nachdem man so eine gleichförmige Schicht von trockenem Leim erhalten hat, legt man den platten Gegenstand (z. B. ein Spitzenmuster oder das Blatt einer Pflanze) auf die Platte und setzt sie eine bis zwei Minuten lang dem starken Sonnenlicht aus; alsdann nimmt man den Gegenstand von der Platte weg, und untersucht das entstandene Bild, um zu sehen, ob es vollkommen ist. Falls der abzubildende Gegenstand von der Art ist, dass er nicht direct auf die Platte gebracht werden kann, so muss man von ihm zuerst ein negatives Bild mittels der gewöhnlichen photographischen Verfahrungsarten machen, dann von diesem ein positives Bild auf Papier oder auf Glas darstellen, worauf man letzteres Bild auf die Stahlplatte legt, um sie dem Licht auszusetzen. Ich nehme also an, dass man auf diese Weise ein fehlerfreies Bild des

graphischen Aetzung mit Hilfe von Chromatgelatine nicht nur auf Stahl, sondern auch auf Kupfer und Zink zum Gegenstand hatte. Diese Methode Fox Talbot's, auf welche er vom 21. April 1858 ein englisches Patent („Improvements in the art of engraving") erhielt, betrifft ein ver-

---

Gegenstandes erhalten hat; es ist von gelber Farbe auf einem braunen Grund, weil die Sonnenstrahlen der Leimschicht eine dunklere Farbe ertheilen. Man legt nun die Platte eine oder zwei Minuten lang in ein Becken mit kaltem Wasser. Man sieht sogleich, dass das Wasser das Bild weiss macht; man nimmt es aus dem Wasser und bringt es kurze Zeit in Alkohol, zieht es wieder aus demselben und lässt den Alkohol ablaufen. Hierauf lässt man die Platte bei mässiger Wärme von selbst trocknen. Das Lichtbild auf der Platte ist nun fertig.

Dieses Bild ist weiss, auf einem gelblichbraunen Grunde; es ist oft merkwürdig schön, hauptsächlich weil es ein wenig über die Oberfläche der Platte vorzustehen scheint; so hat z. B. das Bild eines schwarzen Spitzenmusters das Ansehen eines weissen Spitzenmusters, welches auf die bräunlich gefärbte Oberfläche der Platte geleimt wurde. Das Bild ist weiss, weil das Wasser alles Chromsalz aufgelöst hat, und auch viel von dem Leim, welcher dasselbe enthielt. Während dieses Auflösens hat das Wasser die Theile, auf welche es wirkte, gehoben, und sie bleiben noch gehoben, nachdem sie getrocknet worden sind, so dass also das Bild über die Oberfläche der Platte vorsteht, was den erwähnten angenehmen Effect hervorbringt Die Aufgabe ist nun, eine Flüssigkeit zu finden, welche dieses Bild graviren (ätzen) kann. Die Beobachtung, welche wir soeben gemacht haben, dass das Wasser die auf Leim erzeugten Lichtbilder angreift, indem es das Chromsalz mit einem grossen Theile des Leims selbst wegnimmt, zeigt uns schon die Möglichkeit einer solchen Gravirung; denn wenn man auf die Platte eine ätzende Flüssigkeit giesst, so muss diese zuerst da eindringen, wo sie den geringsten Widerstand findet, also an den Stellen, wo die Dicke der Leimschicht durch die auflösende Wirkung des Wassers vermindert worden ist. Dies ist auch der Vorgang in den ersten Augenblicken, wenn man auf die Platte ein wenig verdünnte Salpetersäure giesst; sogleich darauf durchdringt jedoch die Säure überall die Leimschicht und zerstört folglich das Resultat, indem sie alle Theile der Platte angreift.

Die meisten andern Flüssigkeiten, welche die Eigenschaft haben, den Stahl zu graviren, wirken ebenso ätzend wie die Salpetersäure, und man kann sie daher nicht anwenden.

Damit der fragliche Versuch gelingt, muss man eine Flüssigkeit finden, welche hinreichend ätzend ist, um den Stahl graviren zu können, jedoch keine chemische Wirkung auf den Leim ausübt, und nur in schwachem Grade einzudringen vermag. Ich war so glücklich, eine Flüssigkeit zu ermitteln, welche diese Bedingungen erfüllt; es ist das Platinchlorid (Zweifach-Chlorplatin). Für einen guten Erfolg ist es jedoch nöthig, den geeigneten Wasserzusatz genau zu ermitteln. Das beste Verfahren hierzu ist, zuerst eine sehr gesättigte Auflösung von Platinchlorid zu machen, hiernach so viel Wasser zuzusetzen, als dem vierten Theile ihres Volumens entspricht, dann den noch erforderlichen Wasserzusatz durch Probeversuche zu ermitteln, bis man mit der Flüssigkeit ein gutes Resultat erhält. Angenommen nun, dass man die Mischung von Platinchlorid und Wasser gut bereitet hat, so verfährt man folgendermassen, um das auf der Stahlplatte erhaltene Lichtbild zu graviren: Man legt die Platte auf einen horizontalen Tisch, und ohne dass man sie (nach der gewöhnlichen Praxis) mit Wachs

bessertes Aetzverfahren, welches er Photoglyphie („photoglyphie engraving") nannte; daselbst wird die Anwendung eines Staubkornes beschrieben, welches zur Erzeugung von heliographischen Halbtonbildern von grösster Bedeutung ist; ferner ist durch Talbot zuerst die Verwendung des Eisenchlorides in drei verschiedenen concentrirten Lösungen erfolgt, und zwar in jener Reihenfolge der Concentration (d. i. das concentrirteste zuerst, das schwächste zuletzt), wie man sie

---

zu umgeben braucht, giesst man ein wenig Flüssigkeit darauf; wenn man zu viel davon aufgösse, so könnte man wegen ihrer Undurchsichtigkeit den Effect nicht erkennen, welchen sie auf der Platte hervorbringt.

Die Platinauflösung verursacht auf der Platte gar keine Gasentwickelung; nach einer oder zwei Minuten sieht man aber, dass das weisse Lichtbild sich schwärzt — ein Zeichen, dass die Auflösung anfing, den Stahl anzugreifen. Man wartet noch eine oder zwei Minuten, dann giesst man durch Neigen der Platte den Ueberfluss der Auflösung in eine dazu bestimmte Flasche. Hierauf trocknet man die Platte mit Löschpapier, dann wäscht man sie mit Wasser, welches viel Kochsalz enthält; indem man hiernach die Platte mit einem nassen Schwamm etwas stark reibt, gelingt es in kurzer Zeit, die Leimschicht, welche sie bedeckte, abzulösen und zu beseitigen, worauf man die hervorgebrachte Gravirung sehen kann.

Ich habe zahlreiche Versuche gemacht, den Knochenleim durch Gummi oder Eiweiss, oder ein Gemisch derselben zu ersetzen, welche jedoch ergaben, dass der Leim für sich allein angewendet, das beste Resultat liefert. Man kann das beschriebene Verfahren auf verschiedene Weise modificiren, und so den Effect der entstehenden Gravirung verändern. Eine der wichtigsten dieser Modificationen besteht darin, eine Stahlplatte, welche mit einer für das Licht empfindlichen Leimschicht versehen ist, mit einem schwarzen Krepp- oder Gazeschleier zu bedecken und dann dem starken Sonnenlichte auszusetzen. Die weggenommene Platte ist mit einer grossen Anzahl durch den Krepp hervorgebrachter Linien versehen. Dann ersetzt man den Krepp durch einen andern Gegenstand, z. B. das undurchsichtige Blatt einer Pflanze, und setzt die Platte wieder einige Minuten lang der Sonne aus. Wenn man sie nun wieder wegnimmt, findet man, dass die Sonne die ganze Oberfläche derselben ausserhalb des Blattes gedunkelt hat, indem sie die durch den Krepp hervorgebrachten Linien gänzlich zerstörte, aber dass die Linien auf dem Bild des Blattes, welches sie schützte, stets verbleiben. Wenn man nun die Platte auf beschriebene Weise ätzt, so erhält man endlich einen Stich, welcher ein mit inneren Linien bedecktes Blatt darstellt. Diese Linien hören an den Rändern des Blattes auf und fehlen auf der ganzen übrigen Platte vollständig. Macht man von diesem Stich einen Abdruck, so hat er, in einiger Entfernung betrachtet, das Ansehen eines gleichförmig beschatteten Blattes.

Man begreift leicht, dass, wenn man statt des Schleiers von gewöhnlichem Krepp, einen solchen von ausserordentlich zartem Fabrikat anwenden und davon fünf bis sechs Schichten übereinander auf der Platte anbringen würde, deren Lichtbild aus so feinen und so zahlreichen sich durchkreuzenden Linien bestände, dass sie den Effect eines gleichförmigen Schattens auf dem Stich hervorbringen müssten, selbst wenn man diesen ganz in der Nähe betrachtet. Ich glaube, dass die Anwendung dieser Methode vortheilhaft sein wird, weil die engen und zarten auf den Stahl gravirten Linien die Schwärze stark zurückhalten."

gegenwärtig bei den modernen heliographischen Kupfer-Aetzprocessen befolgt. Dadurch ist Talbot, wenn er auch das Staubkorn in anderer Anordnung (nämlich über die Präparationsschicht, anstatt unmittelbar auf die Kupferplatte), als man es heute macht, ohne Zweifel als der Begründer der Halbton-Heliogravure mittels des Aetzverfahrens geworden und es wurden von ihm mehrere hübsche Heliogravuren im Jahre 1859 publicirt, z. B. ein Bild der Tuilerien (im „Photogr. Journal" Bd. VI. 1859), der Congress-Saal der Abgeordneten in Madrid (Phot. News. 1859. Bd. 1, No. 10). Wir theilen einen erschöpfenden Auszug dieses verbesserten Talbot'schen Verfahrens mit:[1])

---

1) Heliographisches Aetzverfahren („Photoglyphie") Talbot's vom Jahre 1858 (vollinhaltlich mitgetheilt in „Phot. News" 1859. Bd. 1, S. 73), betrifft im Wesentlichen folgenden Arbeitsvorgang:

Eine Platte von Stahl, Kupfer oder Zink wird, nachdem sie gut gereinigt ist, mit einem leinenen Lappen, der mit einer Mischung von Aetznatron und feinem Kremnitzerweiss angefeuchtet ist, abgerieben. Diese Reibung wird mit einem trockenen, reinen Läppchen fortgesetzt und diese Behandlung zweimal wiederholt. Darauf überzieht man die Platte mit einer Mischung von 1 Thl. Gelatine in 30 Thl. Wasser und 8 Thl. einer gesättigten wässerigen Auflösung von doppeltchromsaurem Kali. Dies muss im Dunkeln geschehen. Man trocknet die Platte über einer Spirituslampe. Das zu copirende Bild wird auf die Platte gelegt und 1—3 Minuten dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt, in zerstreutem Licht dauert die Exposition viel länger. Nach Oeffnung des Rahmens im Dunkeln bemerkt man nur ein schwaches Bild auf der Platte. Das Licht hat die gelbe Farbe der Gelatine in einen bräunlichen Ton verwandelt. Ueber diese Platte pudert man ein höchst feines Kopalpulver (oder im Nothfalle gewöhnlichen Harzstaub) so gleichmässig als möglich und schmilzt dasselbe über einer Spirituslampe. „Es ist bequemer, das Harzpulver über die Gelatineschicht zu stäuben, als unmittelbar auf die nackte Metallplatte", sagt Talbot, und beweist hiermit, dass er auch den letzteren Arbeitsmodus gekannt hat. Man darf nicht zu stark einstauben, sondern nur dünn; dann wird der Harzstaub angeschmolzen und so ein Aquatintakorn („an aquatint ground") erzeugt. Es gehört schon eine ziemliche Hitze dazu, um dieses Schmelzen zu bewirken. Das richtige Verhältniss der Schmelzung zeigt sich an der Veränderung der Farbe des Ueberzugs. Man lässt nun die Platte auskühlen und ätzt sie ohne vorhergehendes Waschen. Die Aetzflüssigkeit wird folgendermassen bereitet: Man löst so viel Eisenoxyd in Salzsäure in der Hitze auf, als sich auflösen lässt, filtrirt und dampft ab bis zu einer halbkrystallinischen Masse. Diese ist Eisenchlorid und zieht gierig die Feuchtigkeit an. Eisenchlorid ätzt Kupfer, Stahl und Zink ohne Gasentwickelung. Im Wasser löst sich eine grosse Menge dieses Eisenchlorids unter Wärme-Entwickelung auf. Man sättigt ein wenig Wasser mit Eisenchlorid und füllt es in eine Flasche, die mit No. 1 bezeichnet wird. Eine Mischung von 5—6 Theilen dieser Lösung mit 1 Thl. Wasser bezeichnet Flasche No. 2, und in einer dritten Flasche befinden sich gleiche Theile Wasser und gesättigte Lösung. Ist nun die Platte ausgekühlt, so wird eine kleine Menge von Lösung No. 2 darüber gegossen und mit einem reinen Kameelhaarpinsel ausgebreitet. Die Aetzflüssigkeit wirkt auf den Stellen der Platte, auf welche das Licht nicht gewirkt hat. Das Aetzen geht mit grosser Schnelligkeit vor sich und man lässt es einige Minuten fortwirken. Zeigt

Nach Talbot's Verfahren arbeiteten Disdéri in Paris und Girard in Marseille mit nicht ungünstigem Erfolge.[1])

H. Garnier beschäftigte sich gleichfalls mit der Heliogravure seit den 50er Jahren. Schon im Jahre 1855 veröffentlichte er seinen Quecksilberprocess;[2]) die zu copirende Zeichnung wurde durch einige Minuten Joddämpfen ausgesetzt, dann auf eine Kupfer- oder Messingplatte gelegt. An den Strichen der Zeichnung condensirten sich Joddämpfe,[3]) welche von dort auf die Platte übergingen. Das Jodkupfer amalgamirte sich beim Reiben mit Quecksilber leicht, nicht so Kupfer. Walzte man eine solche Platte mit fetter Farbe ein, so haftete diese nicht am Amalgam, sondern nur an den frei gebliebenen Stellen; die aufgetragene fette Farbe diente als Aetzgrund für die Aetze mittels saurer Silberlösung. — Das Verfahren kam nie zur praktischen Ausführung.

Garnier kam in der Folge auf ein anderes Verfahren, welches sich an das Talbot'sche anschloss und dessen Resultate er in der Pariser Weltausstellung 1867 vorführte; er erhielt für seine herrliche Platte des Schlosses Maintenon eine goldene Medaille und den grossen Preis von 10000 Franken.[4]) Die Methode, nach welcher er arbeitete, wurde erst später veröffentlicht;[5]) sie beruht darauf, dass er eine Kupferplatte mit

---

sich die Wirkung zu heftig, so mildert man sie durch Zusatz von No. 1. No. 3 vermehrt die Wirkung, d. h. die concentrirte Eisenchlorid-Aetze wirkt langsamer als die verdünnte. Man muss sich natürlich einige Uebung im Aetzen aneignen. Während der Behandlung muss die Flüssigkeit stets mit einem Kameelhaarpinsel in Bewegung erhalten werden und nach Vollendung der Arbeit Alles mit einem Baumwollbäuschchen abgetupft und dann mit viel destillirtem Wasser so rasch als möglich abgespült werden. Getrocknet wird mit einem reinen leinenen Läppchen. Die Platte ist nunmehr für den Kupferdruck bereit. Talbot beschreibt schliesslich einen anderen Vorgang beim Aetzen: Er giesst über die copirte und gestaubte Platte zuerst die concentrirte Aetze (No. 1), lässt 1 bis 2 Minuten lang wirken. „Dies zeigt keinen auffallenden Effect, aber härtet die Gelatine gut." Dann wird die verdünntere Aetze No. 2 aufgegossen, welche das Bild häufig fertig ätzt; sollten aber lichte Partien im Bilde nicht genug durchgeätzt sein, so verwendet er die schwache Aetze No. 3. Talbot empfahl auch mit dem Pinsel nur einzelne Stellen mit der schwachen Aetze herauszuholen.

1) Vergl. Martin; Emailphotographie. 1872. S. 169.

2) Dingler's Polytechn. Journ. 1855. Bd. 136, S. 208.

3) Diese Erscheinung wurde schon von Niepce de Victor im Jahre 1847 zum Uebertragen von Zeichnungen auf Stärkepapier benutzt.

4) Vergl. Photographische Mittheilungen, Bd. 18, S. 240.

5) Bulletin de la Société d'Encouragement, 1881. Bd. 8, S. 573; Phot. Corresp. Bd. 19, S. 27; Photogr. Mittheilungen, Bd. 18, S. 240; Dingler's Polytechn. Journ. 1882. Bd. 244, S. 154.

einer Zucker-Chromatschicht überzog, belichtete und mittels Eisenchlorid ätzte,[1]) während Andere Gummi oder Eiweiss verwendeten.[2])

---

1) Man muss nach Garnier bei der Ausführung stets die Herstellung von linearen Zeichnungen und von Darstellungen in Halbtönen wohl unterscheiden:

1. Lineare Heliogravure: Auf einer Kupferplatte wird eine sehr dünne Schicht aus 2 g Zucker, 1 g Ammoniumbichromat und 14 g Wasser hergestellt und getrocknet, indem man die Platte über einer heissen Platte mittels einer Drehscheibe rasch rotiren lässt. Diese Schicht wird unter einem Positiv eine Minute dem Sonnenlicht oder drei Minuten dem elektrischen Licht ausgesetzt. Die vom Lichte getroffenen Stellen sind nicht mehr hygroskopisch, während die geschützten Stellen klebrig bleiben und darauf gestreuten Staub festhalten, welcher im Verein mit der Feuchtigkeit den eingestaubten Stellen den Zusammenhang nimmt, besonders wenn er schwach alkalisch war. Um die belichteten Stellen widerstandsfähiger zu machen, erwärmt man die Platte stark. Die nicht belichteten Stellen sind porös und lassen Eisenchloridlösung von 40 Grad B. durchdringen; dadurch erfolgt das Aetzen in wenigen Minuten. Schliesslich wird durch Bürsten mit Lauge der Aetzgrund entfernt.

2. Heliogravure in Halbtönen: Für Portraits, Landschaften u. dergl. werden Halbtöne durch dreimalige Wiederholung des vorigen Verfahrens erzeugt. Die Kupferplatte wird, wie vorhin erwähnt, vorgerichtet und nun unter dem Positiv, z B. vier Minuten lang exponirt. So bilden sich nur die ganz schwarzen Stellen ab; man stäubt ein und ätzt, wonach nur die schwarzen Stellen zum Vorschein kommen. Die Platte wird nun vollkommen gereinigt, nochmals mit der empfindlichen Mischung übergossen und unter demselben genau an die gleiche Stelle wie früher aufgelegten Bilde durch zwei Minuten exponirt; beim Aetzen erscheinen die tieferen Schwärzen und die weniger hervortretenden Töne. Durch Wiederholung des Vorganges und eine Minute Exposition werden die lichtesten Töne erhalten.

3. Heliogravure für Buchdruck: Wenn eine lineare Zeichnung in Relief für den Buchdruck vervielfältigt werden soll, so stäubt man mit Asphalt ein, erwärmt mässig, damit der Asphalt cohärent wird und am Metall haftet, der Chromatzucker aber nicht unlöslich wird. Man wäscht die Platte mit Wasser, wodurch der ganze Chromatzucker entfernt wird und nur die Asphaltstriche zurückbleiben. Nun ätzt man mit Eisenchlorid, wodurch die Zeichnung als Relief erscheint.

4. Atmographie: Nimmt man eine gravirte Kupferplatte, füllt die Vertiefungen mit gepulvertem Albumin aus und setzt die Platte durch kurze Zeit Flusssäuredämpfen aus, so verdichtet sich Flusssäure im Pulver, ohne die Metallfläche anzugreifen. Man breitet ferner eine Lösung von Zucker und Borax auf eine beliebige Fläche (aus Metall, Papier oder Glas) aus und bringt sodann beide Flächen durch einige Secunden in Berührung. Unter Einwirkung der sauren Dämpfe bildet sich zerfliessliches fluorborsaures Natron, der Zucker wird klebrig und, indem man ein Pulver auf diese Fläche aufträgt, erscheint das Bild.

2) Ein anderes Verfahren der Heliogravure befolgten Stroubinsky und Gobert (Bulletin de la Société photographique. Bd. 18, S. 20; Photogr. Corresp. Bd. 19, S. 27). Die Anregung gab zuerst der Erstgenannte durch eine Mittheilung vor der Pariser photographischen Gesellschaft im Mai 1881. Stroubinsky überzog Kupferplatten mit einer Lösung von 5 Th. Gummi, 2 Th. Ammoniumbichromat und 100 Th. Wasser, trocknete, belichtete und überzog mit einer Lösung von Asphalt in Benzin. Nach dem Trocknen wurde mit Wasser entwickelt und mit 30 bis 50 Proc. Eisenchloridlösung

Arents[1]) und insbesondere Dujardin in Paris[2]) kamen wieder auf Talbot's Aetzmethode mittels Chromatgelatine und Eisenchlorid zurück,

---

geätzt. Der Asphalt dient zur Verstärkung der Striche, erschwert aber die Entwickelung. Gobert benutzte Chromat-Albumin. Er nahm 100 ccm Albumin, 50 ccm Wasser und 2,5 g Ammoniumbichromat. Das Bild wird nun mit Wasser entwickelt, getrocknet und sofort geätzt

In späterer Zeit wurde die Combination von Chromat-Eiweiss mit einer darüber angebrachten Harz- (Asphalt- oder Mastix-Schicht) im Sinne der Stroubinsky'schen Methode für die Photozinkotypie verwendet; man erhält auf diese Weise gute Photozinkotypien (s. Eder's Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1896. S. 503).

Genaue Angaben über die Heliogravure mit Chromatgummi sowohl auf Kupfer als Zink machte Mariot aus dem k. k. militär-geographischen Institute in Wien (Phot. Corresp. 1881. Bd. 18, S. 193): Er löst in 630 g Wasser 63 g Gummi arabicum, 21 g Kaliumbichromat, 9 g Traubenzucker und so viel Ammoniak, dass die Mischung strohgelb erscheint, und setzt dann 7 g Chromsäure zu. Diese Mischung wird auf eine horizontal rotirende Zink- oder Kupferplatte in dünner Schicht aufgetragen, bei mässiger Wärme getrocknet und dann auf 12 bis 15 Grad des Vogel'schen Scalenphotometers belichtet. Als Aetze dient Eisenchlorid in 4 Th. Wasser gelöst bei 22,5 bis 25 Grad. Je reicher an Wasser die Aetze, desto rascher wirkt sie, je concentrirter sie ist, desto langsamer. Unter normalen Umständen sind die starken Linien in $^1/_2$ Minute, die feinsten in vier Minuten erschienen. Schliesslich wird mit Wasser gewaschen und durch eine Lösung von 5 Th. Aetzkali in 100 Th. Wasser und 100 Th. Alkohol die Deckschicht entfernt. — Diese Methode wird im militär-geographischen Institute besonders zur Herstellung von Landkarten benutzt; es werden meistens Zinkplatten verwendet. Diese Drucke von Zink-Tiefdruckplatten werden „Photochemigraphien" genannt, zum Unterschied von der „Photozinkotypie", worunter Hochdruckplatten verstanden werden.

1) Davanne, La Photographie 1888. Bd. II. S. 310.

2) Der Process Garnier-Dujardin's wird folgendermassen ausgeführt: Man macht auf dem Negativ (ein gerades, kein verkehrtes Negativ) knapp neben dem Bilde „Passerkreuze" mittels Tusche oder der Radirnadel und stellt dann drei Diapositive danach her: ein sehr zartes und in den Lichtern gut durchgearbeitetes, weiches Diapositiv; ein zweites, ebenfalls gut durchgezeichnetes, jedoch von mittlerer Dichte und mässiger Härte; ein drittes, welches sehr hart ist und nur weiss und schwarz wiedergibt. In diesen Diapositiven soll das „Passerkreuz" (am besten schwarz auf hellem Grunde) deutlich sichtbar sein. Man kann dieselben mittels Collodion-Trockenplatten herstellen und gummiren oder mit Albumin überziehen, um sie zu schützen. — Die Platte wird dann mit feinstem Harzstaub im Staubkasten gestaubt (analog wie beim Klič'schen Process, s. Seite 507) und das feine Staubkorn angeschmolzen. Um über die richtige Einheit des Staubkornes ein Urtheil zu bekommen und sich zu überzeugen, ob die Temperatur beim Anschmelzen die richtige war, kann man am Rande der Platte einen Tropfen Eisenchloridlösung darauf bringen, ein wenig ätzen, mit Wasser und Benzin waschen und den Effect der Probeätzung beurtheilen. — Dann wird die Platte mit der empfindlichen Chromatgelatineschicht überzogen: Man lässt 20 g Nelson-Gelatine No. 2 in 200 ccm Wasser verquellen, erwärmt im Wasserbade bei 45 bis 50 Grad C., lässt nach erfolgter Auflösung der Gelatine auf 25 bis 30 Grad C. abkühlen, fügt dann ein wenig geschlagenes Eiweiss hinzu, mischt heftig und innig

und namentlich der letztere, welcher sie mit Garnier's Copirmethode combinirte, stellte in den 1870er Jahren zahlreiche schöne Heliogravuren für den Kunsthandel her.

---

und erhitzt dann während einiger Minuten auf 100 Grad C., wobei sich die Flüssigkeit trübt, das Eiweiss coagulirt und Staub und Unreinigkeiten einschliesst. Dann filtrirt man durch rasch filtrirendes Filtrirpapier zweimal und fügt dann 3, 4 oder 5 Proc. Ammoniumbichromat zu. Nun übergiesst man die schwach erwärmten Kupferplatten (ähnlich wie beim Collodioniren), legt dann die Platten horizontal und trocknet bei gelinder Wärme. Grössere Platten müssen auf einer Drehscheibe (wie sie z. B. Voirin in Paris erzeugt) präparirt werden (s. Fig. 129), um den Ueberschuss der Chromatgelatine abzuschleudern, sonst erhält man keine gleichmässigen Schichten. Die getrockneten Platten sind nun zum Copiren fertig. Man wendet zuerst das erste Diapositiv an und belichtet nicht allzu lange. Die Weissen (Lichter) des Bildes sollen hinlänglich durchexponirt, nicht aber überexponirt sein. Hierauf bringt man den Copirrahmen in die Dunkelkammer (gelbes Licht) und bemerkt nach der Entfernung des Diapositivs ein braunes negatives Bild auf hellgelbem Grunde. Hierauf markirt man mittels einer in schwache Asphaltlösung getauchten Feder die Linien, welche das Passerkreuz repräsentiren. Nunmehr erfolgt die erste Aetzung; es wird der Rand der Platte mit Klebwachs umgeben und theilweise bedeckt, so dass eine Erhöhung entsteht. Die Eisenchlorid-Aetze kann dann aufgegossen werden. Es werden säurefreie Eisenchloridlösungen von erstens 42 Grad Baumé, zweitens 40 Grad B. und drittens 38 Grad B. verwendet (etwaiger Säuregehalt wird mit etwas Ammoniak abgestumpft); von diesen dringt die erstere am langsamsten, die letztere am schnellsten ein. Für die erste Copirung wird die schwächste Aetze verwendet, denn diese soll die zarten Details in den Lichtern gut ätzen. Ist dies erfolgt, so spült man mit viel Wasser ab, bürstet mit Aetzkalilauge oder Cyankaliumlösung zur Entfernung der Gelatineschicht, beseitigt mit Benzin das Harzkorn, reinigt nochmals mit Cyankalium, wäscht und trocknet. Die Platte wird jetzt grau und flau drucken, denn es fehlt ihr die Kraft in den Mitteltönen und Schatten. Man staubt nun neuerlich im Staubkasten (Harzstaub), erzeugt jedoch nunmehr ein gröberes Korn. Dann schmilzt man den Harzstaub an, präparirt so wie früher mit Chromatgelatine und legt nunmehr das zweite Diapositiv darauf, indem man die Passerkreuze sorgfältig zur Coincidenz bringt; man klemmt in dieser Lage unverrückbar fest. Nach dem Copiren ätzt man das Bild mittels Eisenchloridlösung von 40 Grad B. ein; diese Aetze wirkt nur auf die Schwärzen und Halbtöne, und zwar langsamer als die erste Aetze. Man reinigt die Platte nun neuerdings, staubt sie, überzieht sie zum dritten Male mit Chromatgelatine und legt im genauen „Passer" das dritte Diapositiv auf, welches sehr hart ist und nur Weiss und Schwarz gibt. Die Aetzung erfolgt mit Eisenchlorid von 42 bis 43 Grad B. Nunmehr sind die tiefen Schwärzen geätzt und die Platte ist druckfertig. Sie wird

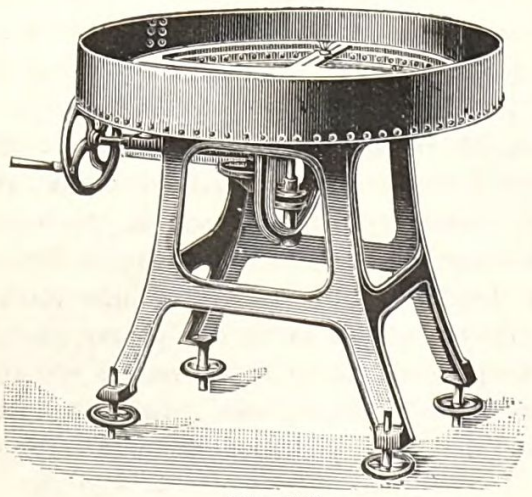


Fig. 129.

Wir haben bereits gelegentlich der Besprechung der Geschichte des Pigmentverfahrens (Seite 310) erwähnt, dass Talbot die Entdeckung machte, dass belichtete Chromatgelatine ihre Quellbarkeit im Wasser verliert (1852) und dass Paul Pretsch diese Beobachtung zur Erzeugung heliographischer Druckplatten (1854) verwerthet, indem er das durch Lichtwirkung erhaltene Gelatine-Quellrelief (s. S. 488) mittels Galvanoplastik oder Stereotypie abformte. Diese Methode, welche später Photo-Galvanographie genannt wurde, ist Pretsch's unanfechtbare Erfindung;[1]) erst später trat Poitevin mit einem ähnlichen Verfahren hervor (vergl. Seite 311). Pretsch machte verschiedene Anstrengungen, seine Methode besonders in England praktisch zu verwerthen, stellte mehrfach ziemlich gute photographische Kupferdrucke nach seiner Methode her, ohne aber zu reüssiren.[2]) Er selbst publicirte keine Details über seinen Arbeitsgang, aber Leipold, welcher mit Pretsch früher gemeinschaftlich gearbeitet hatte, theilte später seine Methode genauer mit. Die Galvano-

---

mittels Polirstahl und Roulette retouchirt. — Besondere Sorgfalt muss man auf das genaue Anpassen der drei Diapositive bei den successive aufeinanderfolgenden Copirungen verwenden; man bringt zu diesem Zwecke wohl auch an der Seite der Kupferplatte einen schmalen Metallstreifen mit mehreren vorstehenden Metallstiften an, welche genau in correspondirende Löcher eines ähnlichen Streifens passen, welche man an die drei zu copirenden Diapositive festklebt (Ch. Féry und Burai's Traité de photogr. industrielle. Paris 1896. S. 288). Dieser Process wurde auch in der Weise ausgeführt, dass von ein und demselben Diapositiv dreimal und zwar verschieden lang (das erste Mal kürzer, das zweite und dritte Mal länger) copirt wurde, wobei ein ähnlicher Effect entsteht, wie bei Anwendung von dreierlei Diapositiven. — Nach Dr. E. Albert soll eine Harz-Emulsion mit Drachenblut für diesen Zweck verwendbar sein (Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1894. S. 491). Ueber diese, für grössere Formate wenig praktische Methode s. auch Fabre, Traité encyclopédique de photographie 1890, Bd. IV, S. 338.

1) Trotz aller Hochschätzung vor Pretsch's Verdienst betreffs Erfindung der Photo-Galvanographie darf man die historische Wahrheit nicht vergessen und darf man keineswegs Pretsch „als alleinigen Erfinder des Chromatgelatine-Verfahrens" hinstellen, wie dies Schiendl (S. 92 seines Buches) aus Unkenntniss der Sachlage gethan hat; denn betreffs des Chromatgelatine-Verfahrens im Allgemeinen war Talbot unleugbar der Vorgänger von Pretsch.

2) Eine vortreffliche Schilderung der Verdienste und des Entwickelungsganges von Paul Pretsch gab G. Fritz in seiner Schrift: „Festschrift zur Enthüllungsfeier der Gedenktafel für Paul Pretsch." Wien 1888. — Pretsch war 1808 zu Wien geboren, war Factor der Hof- und Staatsdruckerei in Wien, reiste 1854 nach London, um die Photo-Galvanographie einzuführen, druckte vielfach Reproductionen von Naturaufnahmen und Kunstblättern, gründete eine Gesellschaft zur Ausnutzung seines Verfahrens, ohne finanziell zu reüssiren, obschon er 1862 gelegentlich der Londoner Weltausstellung prämiirt war. Im Jahre 1863 kehrte Pretsch nach Wien zurück, fand wieder Stellung in der Hof- und Staatsdruckerei und starb 1873 in Wien an der Cholera. — Vergl. auch O. Volkmer, Photo-Galvanographie, Halle 1894, mit einem Portrait Pretsch's.

graphie mittels des Quellreliefs kam jedoch allmählich ab und an seine Stelle trat die galvanoplastische Abformung des Pigmentbildes. In Wien war die Kartographie durch Mariot am militär-geographischen Institute durch Einführung der Photo-Galvanographie besonders cultivirt worden.

Rousselon in Paris, welcher für die Reproductionsanstalt Goupil's in Paris arbeitete, bildete die Photo-Galvanographie in übertroffener Weise zum Halbtonverfahren (seit den siebziger Jahren) aus; sie nannten diese Methode Photogravure; die von Goupil (später Boussot und Valadon) in den Kunsthandel gebrachten schönen Reproductionen können jedoch nur mit ausgiebiger Nachhilfe durch künstlerische Retouche erzielt werden.[1])

Den Höhepunkt der Heliogravure mittels der Aetzmethode, sowohl an Schönheit der Resultate als Sicherheit und Raschheit der Durchführung, erzielte der Maler und Journalzeichner K. Klič in Wien,[2]) welcher das Pigment-Umdruckverfahren auf gestaubte (gekörnte) Kupferplatten anwendete, mit dem Aetzverfahren combinirte und durch diese Erfindung seine Vorgänger überflügelte. Die erste Vorführung seiner Heliogravuren geschah durch Klič in der Plenarversammlung der Wiener Photographischen Gesellschaft am 7. October 1879.[3]) Er macht nur die kurze Mittheilung, dass seine „Heliogravuren" (es waren schöne Halbtonbilder, in der Kupferdruckpresse gedruckt) „in massivem Kupfer durch Aetzen erzeugt sind"; gleichzeitig legte er bedruckte Baumwolltücher vor, welche in der Neunkirchner Zeugdruckerei mittels der von ihm auf heliographischem Wege hergestellten Kupferwalzen bedruckt waren. Im November 1880 stellte Klič heliographische Reproductionen von Portraits und anderen Aufnahmen nach der Natur aus.[4])

Diese Arbeiten Klič's fanden wohl in Wien bald ihre Würdigung, weil derselbe auch einzelne Heliogravuren auf Bestellung ausführte, publicirte, und heliographische Kupferplatten abgab. Da er stets allein oder

---

1) Der Stand des heliographischen Kupferdruckes in Frankreich zu Ende der siebziger Jahre schildert Vidal in seinem Buche „Cours de reproduction" (1879), in welchem sehr hübsche „Photogravuren" von Garnier, Dujardin und Rousselon enthalten sind.

2) Karl Klič, geboren am 31. Mai 1841 in Arnau in Böhmen, studirte an der k. k. Malerakademie in Prag unter Prof. Engerth. Er half seinem Vater, der ein Chemiker war, ein photographisches Atelier in Brünn einrichten und lernte dort die Photographie kennen. 1867 folgte er einem Ruf als Zeichner nach Pest und zeichnete mit chemischer Tusche für Hochätzung; diese Zeichnungen wurden in Wiener Aetzanstalten geätzt, bis er selbst (1873—74) Zinkhochätzungen machte. Seine Versuche mit Heliogravure-Kupferätzung begann er um das Jahr 1875 und trat im Jahre 1879 damit in Wien an die Oeffentlichkeit. Klič lebt gegenwärtig in England.

3) Phot. Corresp. 1879. S. 192.

4) Phot. Corresp. 1886. S. 226.

unter Heranziehung weniger Personen, unter Wahrung seines Fabrikationsgeheimnisses arbeitete, so kam nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl seiner Heliogravuren in künstlerische Kreise; die Folge davon war, dass man Klič's Methode anfangs im Auslande nicht besonders beachtete. Klič übte auch seine Methode selbst nicht intensiv aus, er liess sogar einen grösseren, für die Publicationen der kaiserlichen Sammlungen in Wien bestimmten Auftrag theilweise unausgeführt, sondern beschäftigte sich fortwährend mit Experimenten[1]) und verkaufte schliesslich seine Methode zu relativ geringen Preisen an zahlreiche Firmen in Deutschland, England[2]) etc., welche namentlich für den Kunstverlag die Klič'sche, von ihm vollkommen ausgearbeitete Methode der Heliogravure anwendeten (Hanfstängl in München, Braun in Dornach, Bruckmann in München u. A.)[3]). Obschon weder Klič noch die Firmen, welche seine Methode käuflich erwarben, die Einzelheiten des Verfahrens publicirten, so gelangten dennoch im Jahre 1886 Details in die Oeffentlichkeit, und zwar in der von H. Lenhard redigirten Wiener Fachzeitschrift „Der Photographische Mitarbeiter", dann durch Rud. Maschek (Eder's Jahrb. für Photogr. für 1887. S. 189), wonach bald andere Publicationen folgten. Man weiss, dass Klič bei seinen ersten Versuchen sich Glasdiapositive mittels der Collodion-Tannin-Trockenplatten herstellte, während er später Pigmentdiapositive benutzte. Nach diesen Diapositiven copirte er Pigmentbilder, übertrug sie auf polirte

1) Eine reichliche Collection der ziemlich selten gewordenen heliographischen Erstlingsarbeiten von Klič befinden sich in den Sammlungen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

2) Das der illustrirten Ausgabe dieses Heftes beigegebene Portrait Ponton's ist nach einer von Klič selbst im Jahre 1881 in Wien geätzten heliographischen Platte gedruckt. Diese Gravure ist nicht nur deshalb interessant, weil sie eine Originalarbeit des Erfinders dieses heliographischen Processes ist, sondern weil sie die erste Arbeit von Klič ist, welche für England geliefert wurde. Sie ist im „Yearbook of Photography" (1882) publicirt worden.

3) In der „Geschichte der Photographie" von Schiendl (1891) ist die Stelle, welche Klič für die Entwickelung der Photographie durch die Erfindung seines heliographischen Processes angibt, schlecht geschildert. Es fehlen Angaben über das Jahr, in welchem Klič mit seinen Heliogravuren in die Oeffentlichkeit trat, ebenso wie Angaben über die weitere Entwickelung der Klič'schen Erfindung, obschon diese nicht nur von localhistorischer Bedeutung war, sondern die Kunstproduction auf dem Weltmarkt beeinflusste. Wir wissen nicht, ob dies aus Mangel an Sachkenntniss oder zufolge der oberflächlichen Behandlungsweise seitens des Autors geschah; nebenbei bemerkt ist in der genannten „Geschichte" nicht einmal der Name Klič's richtig geschrieben, sondern von dem, es mit der historischen Treue nicht genau nehmenden Autor zu „Klitsch" verballhornt worden (auf Seite 103 a. a. O.). Aus diesem Grunde schildern wir die historische Entwickelung dieses Verfahrens genauer, damit nicht die erwähnten mangelhaften Schilderungen weitere Verbreitung finden.

Kupferplatten, welche vorher mit feinem Harzstaub „gekörnt", d. h. mit „Staubkorn" versehen waren, und ätzte das Bild mit Eisenchlorid ein.

Gegenwärtig ist die Methode genau bekannt und wir folgen im Nachstehenden hauptsächlich der Beschreibung des Abtheilungsvorstandes im k. k. militär-geographischen Institute in Wien, Herrn Maschek,[1]) indem derselbe auf diesem Gebiete hervorragende Leistungen aufwies. Wir bemerken noch, dass dieser Arbeitsmodus auch an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien seit 1896 eingehalten wird.

I. Wahl der Kupferplatten zu Heliogravure-Vorarbeiten.

Man benöthigt eine Anzahl gut geschliffener und polirter Kupferplatten in wechselnden Formaten, Uebertragungspapier und die Aetzflüsssigkeit. Das Schleifen der Kupferplatten erfordert eine geübte Hand, so dass es für den Erfolg der Aetzung massgebend wird, wie die Platte polirt ist. In der Regel werden die Platten gekauft und erhält der Operateur schon die Platte mit Hochglanz,[2]) allein man darf nicht vergessen, dass nicht alle Platten bei der Aetzung gelingen, und solche Platten verlangen dann eine sehr aufmerksame Polirung, um wieder Dienste leisten zu können.

Das Kupfer soll rein sein und sich gleichmässig ätzen lassen; Blasen oder krystallinische Structur dürfen nicht vorhanden sein. Elektrolytisch gefälltes Kupfer ist trotz seiner grossen Reinheit im Allgemeinen für heliographische Zwecke weniger geeignet als gewalztes Kupfer, weil sein Gefüge krystallinisch ist.

Die Platten sollen rechtwinklig zugeschnitten und facettirt sein. Schon gebrauchte, geätzte oder verdorbene Kupferplatten können neuerdings abgeschliffen und polirt werden.

Die polirten Kupferplatten müssen unmittelbar vor ihrer Verwendung zu heliographischen Zwecken von jeder Spur Oxyd befreit werden. Dieses Reinigen geschieht durch Abreiben mit einem dünnen Brei feinst geschlämmter Kreide mit Alkohol, welchem beiläufig die Hälfte Aetzammonik (Salmiakgeist) zugesetzt worden ist; vor dem Gebrauche

---

1) Eder's Jahrbuch für Photographie für 1887. S. 189; dann ausführlicher Maschek's Publication in „Phot. Corresp." 1890. S. 245 (auch Eder's Jahrbuch f. Photographie für 1891. S. 553).

2) Man erhält gute Kupferplatten für Heliogravure in gewalztem Zustande bei F. A. Lange in Wien, VII., Westbahnstrasse 5; polirte bei Patsch, Wien VIII., Josefstädterstr. 75; ferner bei Talbot (Berlin, Kaiserstr. 46); bei Hermann Bernert (Berlin); Rasspe's Söhne in Solingen; Hemsath in Frankfurt a. M.; Laue und Jastrow in Wien (III. Hauptstrasse 109).

schüttelt man diese Masse tüchtig auf, giesst sie auf die Kupferplatte gleichmässig auf und verreibt rasch. — Oder man reibt die Kupferplatte mit einer schwachen Cyankalium-Lösung (1:50) ab, worauf man mit Wasser gut abspült, trocknet und mittels eines mit Alkohol befeuchteten Leinen- oder Lederlappens mit feinster Schlämmkreide polirt, bis die Kupferplatte vollkommen blank ist. Durch reine Wischlappen entfernt man jede Spur des Putzmittels. Sobald die Platte auf diese oder eine andere Art[1]) gereinigt ist, kann man zum Körnen der Platte mittels Asphaltstaubes beginnen.

II. Das Stauben oder Körnen der Kupferplatte mittels Harzstaubes und Anschmelzen des letzteren.

Die sorgsam gereinigten, polirten Kupferplatten werden im sogen. „Staubkasten“ mit feinem Harzstaube in dünner, gleichmässiger Schicht bedeckt und die Harzpartikelchen dann angeschmolzen.

Die Erzeugung von Staubkorn auf Kupferplatten für Aetzzwecke war für Zwecke des graphischen Kupferätzverfahrens (Aqua tinta-Manier) längst bekannt. Stapart beschrieb vor mehr als 100 Jahren dieses Princip, um gekörnte Tonabstufungen zu erzeugen, in seinem Buche „Die Kunst mit dem Pinsel in Kupfer zu stechen“ (deutsch, Nürnberg 1780); freilich waren damals andere Methoden in Ausübung[2]).

Die für heliographische Zwecke üblichen Methoden bestehen darin,[3]) dass feiner Harzstaub (in der Regel Asphalt, seltener andere Harze, z. B. Colophonium, gemischt mit Sandarak oder Mastix[4]), in einen geräumigen Kasten (sogen. „Staubkasten“) gebracht, dann kräftig aufgewirbelt wird, wonach man die Kupferplatte in horizontaler Lage einführt, den Staub darauf absetzen lässt und durch Erwärmen anschmilzt.

Der Staubkasten muss seitlich eine verschliessbare Oeffnung besitzen, welche zum Einschieben der Kupferplatte nach erfolgtem Aufwirbeln des Harzstaubes dient. Das Aufwirbeln des Staubes kann in mehrfacher Weise erfolgen: 1. mittels eines Blasebalges; 2. durch eine mit Schaufeln oder Bürsten versehene Welle, welche beim Drehen den

---

1) Denison reibt die Kupferplatte zuerst mit Pottaschelösung ab, spült dann mit Wasser gut ab, befeuchtet einen Lappen mit verdünnter Schwefelsäure (1:20), wäscht mit Wasser und polirt dann mittels eines Breies von Schlämmkreide und 3 proc. wässerigem Ammoniak (Denison, a treatise on photogravure, London 1895).

2) S. Eder, Phot. Corresp. 1886. S. 511. — Vergl. auch S. 497.

3) S. Eder, Phot. Corresp. 1886. S. 512.

4) Z B. empfiehlt Ad. Franz, welcher Heliogravure an der k. k. österreichisch-ungarischen Bank in Wien ausübt, ein geschmolzenes Gemisch von 60 Th. Mastix und 360 Th. gelbem Colophonium, welches nach dem Erstarren feinst gepulvert wird (Freie Künste. 1894. S. 180).

Staub herumwirft; 3. durch Aufhängen des Staubkastens an zwei seitlichen Achsen, so dass jener sich gänzlich um sich selbst drehen kann.

Der emporgewirbelte Staub setzt sich langsam zu Boden; zuerst senken sich die gröbsten Partikelchen, dann klopft man die Seitenwände ab, und erst später fängt man die feineren Harzstäubchen auf der Kupferplatte auf und schmilzt sie an.

Das Stauben der Kupferplatte mit feinst pulverisirtem Asphalt ist einer jener Factoren, von welchen das Gelingen der Aetzung wesentlich

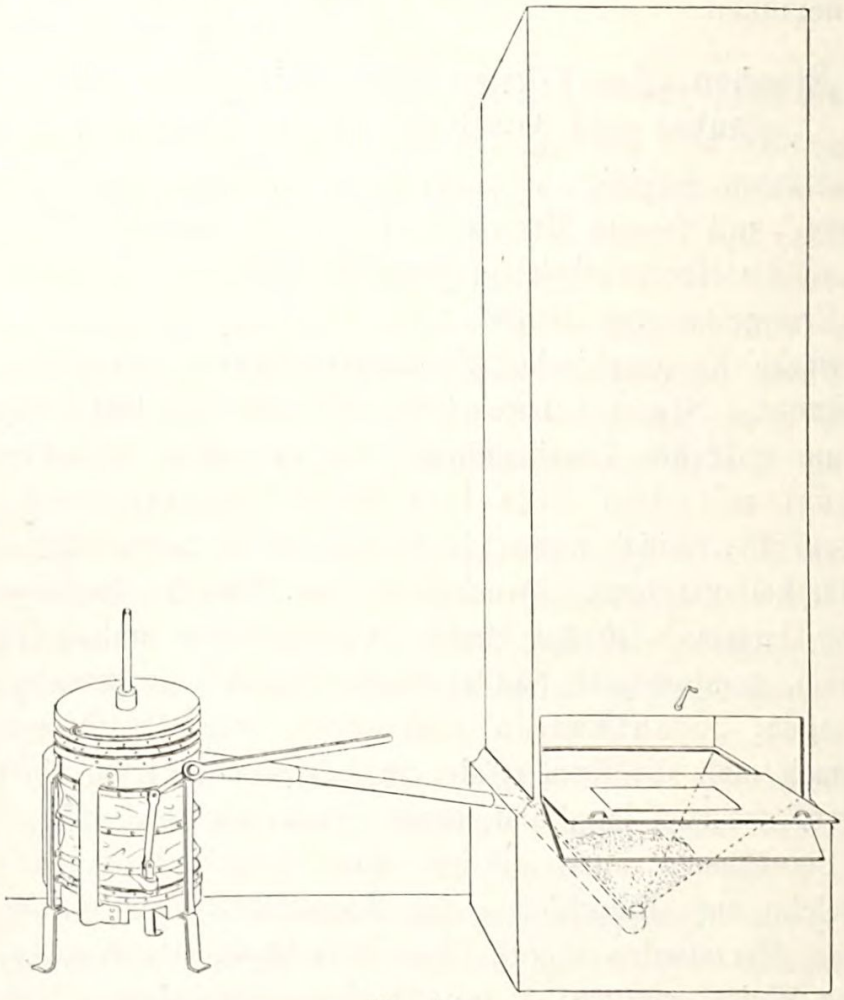


Fig. 130.

abhängt. Eine Vorschrift oder Regel hierfür aufzustellen, ist schwer thunlich, indem die Wahl des aufzustaubenden Kornes lediglich von dem Charakter des zu reproducirenden Originales abhängt. Auch die Construction des hierzu nothwendigen Staubkastens fällt nicht bedeutend in die Wagschale.

Der Staubkasten im k. k. militär-geographischen Institute in Wien, sowie jener an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, besitzt bei einem horizontalen Durchschnitte von ca. 1,2 m im Quadrat eine Höhe von 3,4 m und damit

kommt man für grobes und feines Korn aus, indem sich ja aus der Zeitdauer, die zwischen dem Aufwirbeln des Staubes und dem Einschieben der Platte in den Kasten vergeht, die Stärke der fallenden Asphalttheilchen ermitteln lässt.

In Fig. 130 ist diese Anordnung dargestellt. Der aus Holzlatten, Seitenwänden und Glanzcarton gefertigte Kasten besitzt am Boden ein Sammelgefäss aus Blech, an dessen unterer Seite ein Rohr mündet, zu welchem ein Blasebalg Luft zuführt. Der obere Theil des Kastens ist mit feinster Müllergaze verschlossen, dass die hineingepresste Luft entweichen kann, ohne den Harzstaub mit sich nach Aussen zu entführen.[1])

In der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien wird der Asphaltstaub im Staubkasten mittels elektrischer Kraftübertragung durch ein Zweiflügelrad mit Bürsten aufgewirbelt. Der Kasten ist nach Volkmer's Beschreibung[2]) $1^3/_4$ m hoch und hat 1 m im Quadrat. Fig. 131 zeigt die Seitenansicht, Fig. 132 die obere Ansicht. Das Lattengerippe (LL, OO) ist innen luftdicht mit Wachstuch ausgekleidet. Das Fussgestell $abcd$ enthält einen Blechkasten tt zur Aufnahme des Asphaltstaubes; bei r' befindet sich das um die Achse r drehbare Flügelrad mit Bürsten (qq), welches durch Riementransmission von der Achse r des Elektromotors DD in rasche Drehung versetzt werden kann; dadurch wird der Asphaltstaub nach oben geschleudert. Oberhalb des Fussgestelles befindet sich an der Vorderseite des Kastens die Klappe S, welche sich nach abwärts legen und dadurch den Kasten öffnen lässt, um die auf einem Unterlagsgestelle zum Stauben aufgelegte Kupferplatte einführen zu können. Dieses Gestell ruht auf den Leisten mm. Sobald der Staub genügend aufgewirbelt ist, stellt man die Bewegung der Bürsten ein, lässt etwas absetzen, schiebt die Kupferplatte ein und schliesst den Kasten; es lagert sich der Asphaltstaub nunmehr allmählich ab.

Nachdem der feine Asphaltstaub mit was immer für mechanischen Mitteln tüchtig in dem Kasten aufgeschüttelt ist, wartet man mit dem Einlegen der vorher peinlich gereinigten Platte so lange, als man glaubt, dass jene Asphalttheilchen im Falle begriffen sind, deren man sich bedienen will, um das gewünschte Korn zu erzielen. Eine Zeit für diese Manipulation anzugeben, ist schwer; es spielt hier eben die individuelle Beobachtungsgabe eine Rolle, umsomehr, als die Zeitdauer der Bestaubung

---

1) Kiewning siebt gepulverten syrischen Asphalt durch mehrere, stets feinere Siebe, bis das Asphaltpulver ein Sieb von 54 bis 60 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter passirt, dann wird es befeuchtet, auf einer Glastafel äusserst fein mit dem Reiber gerieben, getrocknet und nochmals gesiebt (Eder's Jahrb. f. Photogr. 1889, S. 454).

2) Volkmer, Die Photo-Gravure. 1895. S. 52.

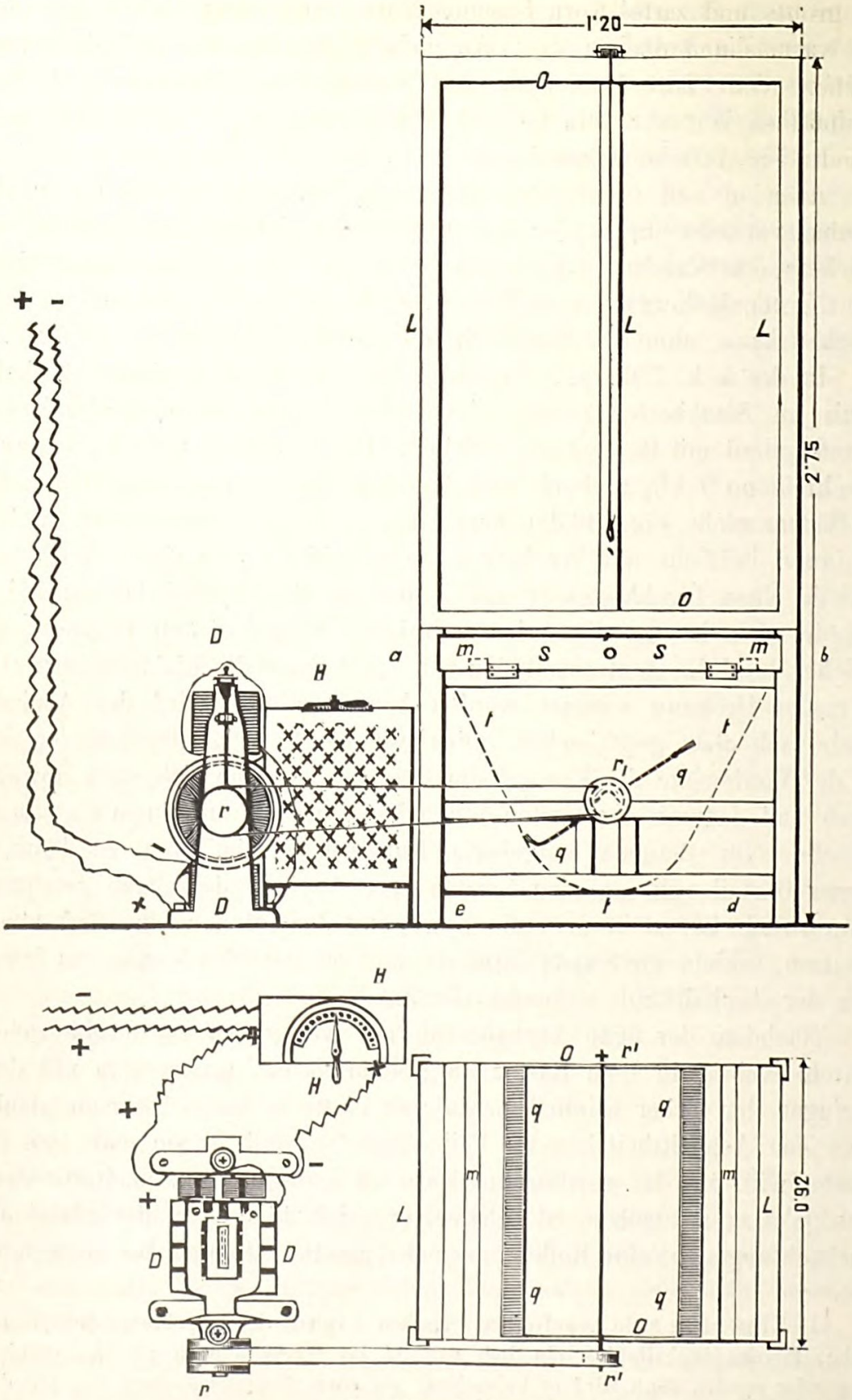


Fig. 131 und 132.

für grobes und zartes Korn verschiedenartig und abhängig von der Höhe des Kastens und der für das Aufwirbeln des Staubes gebrauchten mechanischen Kraft ist. Man kann den Versuch bei Verwendung hoher Staubkästen 5 bis 8 Minuten, bei niedrigen 1 bis 2 Minuten nach beendigtem Aufwirbeln beginnen.

Auch die Zeitdauer, die nach dem Einlegen der Platte in den Staubkasten bis zur vollendeten Bestaubung vergeht, ist verschieden. Der Vertraute, der den Kasten und dessen Leistungsfähigkeit kennt, wird nicht verlegen sein, den richtigen Zeitpunkt für die Beendigung der Bestaubung zu finden. Durchschnittlich wird die Platte 5—10 Minuten im Staubkasten zu verweilen haben. Das vorsichtige Herausnehmen der Platte aus dem Kasten ist nothwendig, damit nicht eine Verschiebung der Asphalttheilchen eintritt. Die Platte zeigt dann, horizontal gegen das Licht gehalten, ein zart sammetartiges Aussehen. Man kann auch die Platte zwei- oder mehrmals stauben. Zu feines Staubkorn gibt zu

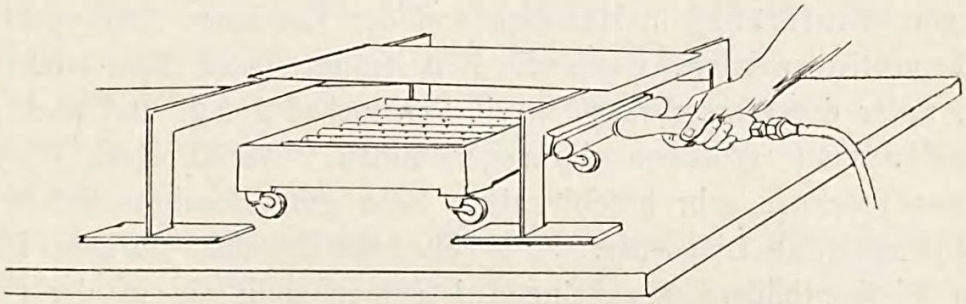


Fig. 133.

geringes Korn in der fertig geätzten Platte, weshalb den Abdrücken dann die Kraft und Tiefe in den Schwärzen fehlt; war das Staubkorn zu grob, so erscheinen die Platten zu rauh, die Abdrücke werden in den Schatten derb und rissig. Dagegen gibt reichlich aufgestaubtes Harzpulver ein zarteres Korn bei der Aetzung, als spärliches Aufstauben.

Der in dieser Art aufgestaubte Asphalt wird nun durch Erwärmung der Platte zum Schmelzen gebracht und dadurch auf der Kupferplatte befestigt. Zu diesem Zwecke legt man die Platte auf zwei eiserne Plattenträger, welche genügend hoch sind, um mit einem Gasrechaud, welcher auf beweglichen Rädern steht (Fig. 133), unter der Platte alle Theile derselben gleichmässig zu erhitzen, dass die einzelnen, lose übereinander liegenden Asphalttheilchen sich zu grösseren Klümpchen vereinigen und so ein Korn bilden, welches der Aetzung widersteht. Die richtige Anschmelzung erkennt man am Farbenwechsel der Platte, welche vor der Erhitzung durch den Asphaltstaub ein sammetartiges Aussehen hatte, während die angeschmolzene Platte durch die Einwirkung der Wärme etwas glänzt und oxydirt erscheint. Man kühlt

nun die Platte ab und kann das entstandene Oxydhäutchen in einem Bade von Essig, Salz und Wasser entfernen. Unterlässt man diese Procedur, so entsteht daraus kein besonderer Nachtheil für die folgenden Operationen; sie ist also eigentlich nicht unbedingt nöthig. — Platten kleineren Formates bewegt man vermittelst eines am Rande der Platte befestigten Klobens gleichmässig über die Gasflämmchen und bringt auf diese bequeme Art den gestaubten Asphalt zum Schmelzen.

III. Copiren und Uebertragen des Pigmentbildes auf die gestaubte Kupferplatte.

Das Copiren des zur heliographischen Aetzung bestimmten Pigmentbildes geschieht nach einem Diapositiv, und zwar nach einem verkehrten Diapositive. In der Regel stellt man dieses Diapositiv nach dem Original-Negativ[1]) mittels des Pigmentverfahrens durch einfache Uebertragung her. Braun'sches Diapositivpapier ist besonders beliebt; ferner jenes von Hanfstängl in München und der Londoner Autotype-Comp. Die Diapositive werden, wenn die Zeit drängt, nach dem letzten Abspülen unter der Wasserbrause in ein Spiritusbad gelegt und nach 4 bis 5 Minuten zum Trocknen herausgenommen. Durch diese Operation wird das Trocknen sehr beschleunigt. Sehr gute Resultate liefern auch Bromsilbergelatine-Diapositive, an welchen die Retouche übrigens leichter als an Pigmentbildern anzubringen ist; man stellt sie in der Camera her (weil sie verkehrt sein sollen) und kann dabei auch die Bilder verkleinern oder vergrössern.

Herstellung der Pigment-Uebertragung auf die gestaubte Kupferplatte.

Die Fabriken von Pigmentpapieren erzeugen speciell Sorten solcher Uebertragungspapiere für Kupferätzung, und zwar ist die beliebteste Sorte jene von der Autotype-Comp. in London, ferner von Hanfstängl in München und Braun in Dornach. Ursprünglich hatten diese Pigmentpapiere eine schwärzliche Farbe. Seit einigen Jahren jedoch werden Pigmentpapiere für heliographische Kupferätzung in lichtrothem Farbentone erzeugt, was die Annehmlichkeit hat, dass man den Fortschritt der Aetzung in den verschiedenen Bädern besser controliren kann.

Die Diapositive für Heliogravure sollen nicht sehr contrastreich sein. Sind jedoch die Originalnegative sehr flau, so kann man entsprechend kräftige Diapositive leichter mittels Bromsilbergelatine-Platten, als mittels Pigment-Diapositivprocesses herstellen. Man kann in diesem Falle auch Diapositive mittels der Chlorbrom-Gelatineplatten und Hervor-

1) Dieses ist mit schwarzem Papier oder Stanniol zu rändern, s. Seite 384.

rufung (Pyrogallol und Soda, wie für Bromsilber-Trockenplatten; saures Fixirbad) herstellen oder sich des nassen Collodionverfahrens bedienen.

Das zur Uebertragung auf Kupfer bestimmte Pigmentpapier wird wie gewöhnlich in 4proc. Kaliumbichromat-Lösung sensibilisirt, getrocknet, genau rechtwinklig zugeschnitten, dann unter dem Diapositiv (welches mit schwarzem Papier oder Stanniol gerändert ist [s. S. 384]) copirt, z. B. bis Grad 15 des Vogel'schen Photometers.

Dann wird das Pigmentpapier nebst der polirten und mit Staubkorn versehenen Kupferplatte, welche grösser als die Pigmentcopie sein muss, in eine geräumige Schale mit viel kaltem Wasser gelegt, das Wasser gewechselt, um alle Papierfasern und Staub zu entfernen und dann luftblasenfrei in der richtigen Lage auf die Kupferplatte unter Wasser gelegt, herausgehoben und angequetscht (genau so wie beim Uebertragen auf eine Glasunterlage, s. S. 432). Nach dem Aufquetschen lässt man die Platte einige Minuten lang liegen und entwickelt in der bekannten Weise (s. S. 396). Ist die Platte in warmem Wasser völlig entwickelt, so spült man sie gut mit kaltem Wasser ab.

Das Bild (es ist ein Negativ) erscheint auf der Kupferplatte zart, dünner als es wirklich ist, denn das hierzu verwendete Pigmentpapier ist nicht reich an Farbstoff.

Man legt die Kupferplatte mit dem feuchten Pigmentbild in ein Spiritusbad (ca. 5 Minuten lang) und stellt dann zum Trocknen hin, was sehr rasch erfolgt. Man kann jedoch die Platte auch ohne Spiritusbad trocknen lassen.

Will man nun die Aetzung vornehmen, so streicht man die Platte an den Rändern der Oberfläche sowie auf der Rückseite mit flüssigem Asphaltlack oder Kaltlack an, damit diese sonst blanken Kupfertheile nicht von Eisenchlorid angegriffen werden.

IV. Aetzung des negativen Pigmentbildes in die Kupferplatte.

Wenn das negative Pigmentbild richtig auf die gestaubte Kupferplatte übertragen und die letztere auf der Rückseite und an den zu schützenden Rändern mit Asphaltlack bedeckt ist, kann man die Aetzung beginnen, dieselbe erfolgt mittels Eisenchlorid, welches die Gelatine-Pigmentschicht nur langsam durchdringt.

Hierbei ergibt sich die für die Praxis höchst wichtige Thatsache, dass dünne Gelatineschichten dem Eindringen einer concentrirten Eisenchlorid-Lösung einen grösseren Widerstand entgegensetzen, als verdünnten Lösungen. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, dass Gelatine von starken Eisenchlorid-Lösungen rascher gegerbt (unlöslich gemacht) wird als von verdünnten Eisenlösungen, und die

Diffusionsgeschwindigkeit ist in ersterem Falle viel geringer als in letzterem. Daraus ergibt sich, dass Gelatine-Pigmentbilder auf Kupfer durch starke Eisenchlorid-Lösungen langsam und nur an den dünnsten Bildstellen geätzt werden, während die verdünnten Flüssigkeiten auch rasch die dickeren Bildschichten durchsetzen. Man beginnt deshalb die Kupferätzung mit den starken und beendigt sie mit den verdünnteren Aetzflüssigkeiten, während bei den anderen Aetzmethoden (z. B. bei der Zinkätzung mit Salpetersäure) die verkehrte Ordnung üblich ist.

Der chemische Process, welcher beim Aetzen von metallischem Kupfer mittels Eisenchlorid sich vollzieht, wird durch folgende Umsetzungs-Gleichung ausgedrückt:

$$2\,Cu + 2\,Fe_2\,Cl_6 = Cu_2\,Cl_2 + 2\,Fe_2\,Cl_4$$

Kupfer Eisenchlorid Kupferchlorür Eisenchlorür.

Es gibt das Eisenchlorid an das Kupfer einen Theil seines Chlors ab und bildet schwer lösliches Kupferchlorür, während ersteres selbst in Eisenchlorür übergeht. Das Eisenchlorür ist sehr leicht in Wasser löslich, das Kupferchlorür aber schwer löslich; es wird somit das erstere vollständig, letzteres (falls reichliche Mengen der Aetzflüssigkeit zugegen waren) grösstentheils in die Aetze übergehen; ein Theil des Kupferchlorürs wird aber auf der Platte als Schlamm zurückbleiben, welchem in der Regel Spuren fremder Bestandtheile des Kupfers beigemengt sind, welche selbst in den besten Handelssorten des Kupfers nicht fehlen.

Auf diese Weise wird metallisches Kupfer durch Eisenchlorid weggeätzt, ohne dass irgend eine Gasentwickelung sich vollzieht.

Bemerkenswerth sind die Veränderungen, welche mehrfach gebrauchte Eisenchlorid-Aetzflüssigkeiten beim Stehen an der Luft mit der Zeit erleiden. Unmittelbar nach der vollzogenen Aetzung enthält das Bad: überschüssiges, unzersetztes Eisenchlorid, ferner die durch den Aetzprocess entstandenen Producte im Eisenchlorür und Kupferchlorür. Beide nehmen aus der Luft Sauerstoff allmählich auf und bilden Oxychlorür,[1]) bei Gegenwart von freier Salzsäure aber werden Chloride rückgebildet.

Das Kupferchlorid wirkt an und für sich gleichfalls an Aetzflüssigkeit für Kupfer, indem es für sich allein ganz analog dem Eisenchlorid und anderen Perchloriden das metallische Kupfer angreift, und zwar nach der Gleichung:

$$Cu + Cu\,Cl_2 = Cu_2\,Cl_2$$

Kupfer Kupferchlorid Kupferchlorür.

Da hierbei, wie aus der Gleichung unmittelbar hervorgeht, für eine gewisse Menge aufgelöstes Kupfer die doppelte Menge des schwer löslichen Kupferchlorürs entsteht, als beim Aetzen mit Eisenchlorid, so erscheint die Verwendung des Kupferchlorides für Aetzzwecke weniger vortheilhaft. Da überdies das Kupferchlorid kostspieliger ist als Eisenchlorid, so wird es in der Praxis der heliographischen Kupferätzung nicht verwendet.

A. Herstellung der Eisenchlorid-Aetzflüssigkeit.

Das zu Zwecken der heliographischen Aetzung dienende Eisenchlorid wird dadurch hergestellt, dass man Eisen in einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure löst und im Wasserbade eindampft.

1) In dem aus alten Aetzflüssigkeiten sich ausscheidenden Schlamm sind Kupferchlorür, sowie Oxychloride (basischer Chlorid) des Eisens enthalten.

wobei die überschüssige Säure allmählich entweicht und eine gelbbraune, krystallinische Masse zurückbleibt, welche wasserhaltiges Eisenchlorid ist; dieselbe zerfliesst an feuchter Luft. Das Eisenchlorid des Handels reagirt stets sauer; war es beim Eindampfen nicht lange genug erwärmt, so kann es ziemlich beträchtliche Mengen von Salzsäure enthalten. Stark sauer reagirendes Eisenchlorid ist für unsere Zwecke nicht beliebt; mässiger Säuregehalt ist unschädlich.

In der Regel verwendet man das käufliche Eisenchlorid unmittelbar zur Herstellung der Aetzflüssigkeit. Manche Heliographen stumpfen überschüssige Säure ab,[1]) andere fügen im Gegentheil Säure von vornherein zu.[2])

Die richtige Zusammenstellung der Aetzbäder ist für den Verlauf der Aetzung von besonderer Wichtigkeit, und daher die Zeit, die dazu erfordert wird, keine verlorene. Richten wir uns z. B. die Bäder für grosse Platten ein, so benöthigt man ungefähr 10 kg Eisenchlorid und löst dasselbe in 4 Liter destillirtem Wasser vollkommen auf. Sodann wird die Aetzflüssigkeit durch Zusatz von Wasser und Prüfung der Flüssigkeit mit dem Aräometer bezüglich der Concentration abgestuft; man gibt nämlich den einzelnen Bädern so viel destillirtes Wasser zu, bis das specifische Gewicht der Flüssigkeit

für die erste Aetzung 1,400 (= 42 Grad Baumé),
„ „ zweite „ 1,370 (= 39—40 Grad Baumé),
„ „ dritte „ 1,340 (= 37 Grad Baumé),
„ „ vierte „ 1,300 (= 34 „ „

beträgt,[3]) woraus zu entnehmen ist, dass die erste Aetze die an Eisen reichste, an Wasser ärmste, die letzte an Eisen ärmste, an Wasser reichste Lösung ist.[4])

---

1) Weissenberger fällt aus einer kleinen Menge Eisenchlorid-Lösung mittels Aetzkali Eisenhydroxyd, wäscht es und fügt dann eine kleine Menge davon in die Eisenchloridätze; nach ein bis zwei Tagen setzt sich das Eisenhydroxyd zu Boden und die Aetze ist säurefrei (Phot. Corresp. 1890). — Aehnlich wirkt Zusatz einiger Tropfen Aetzkali oder Ammoniak unmittelbar zur Eisenchlorid-Lösung.

2) Geymet fügt Salzsäure zur Eisenätze (Eder's Jahrbuch für Photographie für 1888. S. 498). — Blaney versetzt die concentrirteste (erste) Aetzflüssigkeit mit 2 ccm Salzsäure pro 1 Liter; für die schwächste fügt er ebensoviel Salpetersäure zu (Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1895. S. 578).

3) Obige Zahlen entsprechen den gegenwärtig im k. k. militär-geographischen Institute in Wien verwendeten Eisenchloridlösungen. — Maschek hatte ursprünglich andere Concentrationen der Aetzflüssigkeiten verwendet, nämlich der Reihe nach Eisenchloridlösungen von der Dichte: 1,420, 1,375, 1,330 und 1,285 (Phot. Corresp. 1890. S. 245).

4) Je dichter die Eisenchlorid-Lösung, desto reicher ist sie an Eisensalz. Den Zusammenhang zwischen Dichte und Gehalt von Eisenchlorid-Lösungen bei 17,5 Grad C. gibt umstehende Tabelle:

Die einzelnen Lösungen werden in Flaschen verwahrt, bezeichnet und zum Gebrauche aufgehoben.

B. Aetzung der heliographischen Kupferplatte.

Man stellt sich nun die vier Tassen, welche die abgestimmten Lösungen aufnehmen sollen, in der Reihe auf, zum Schlusse noch eine fünfte mit reinem, eventuell filtrirtem Wasser gefüllt, giesst in die erste Tasse die eisenreichste, in die weiteren Tassen die successive eisenärmeren Lösungen; die schwächste Lösung in die vierte Tasse. In allen Tassen soll nur so viel Eisenlösung enthalten sein, dass das Bild durch die Lösung noch deutlich sichtbar ist. Sind diese Vorbereitungen getroffen, kann man mit der Aetzung beginnen. Um die Platte vollkommen in den Bädern zu dirigiren und nicht mit den Händen in den Lösungen hantiren zu müssen, legt man die Platte in eine Schlinge von Bindfaden oder auf ein gebogenes Gestell von Kupferdraht, welches mit Asphaltlack gut bestrichen ist und zwei Handhaben hat.

Sehr concentrirte Eisenchlorid-Lösungen, z. B. von 45 Grad B., wirken so langsam auf die Platte ein, dass erst nach mehreren Minuten der Beginn einer deutlichen Aetzung auftritt, weshalb man meistens von der Verwendung dieser stärksten Bäder absieht; Denison ätzt in dem Bade von 43 Grad Baumé während 2 Minuten,

40 „ „ „ 4 „
38 „ „ „ 4 „
36 „ „ „ 3 „
33 „ „ „ 2 „

zusammen 15 Minuten; jedoch sind diese Zahlen selbstverständlich nicht allgemein gültig. Strich-Reproductionen ätzt man nur mit einem, höchstens zwei Bädern, z. B. einem solchen von 40 Grad Baumé oder 38 Grad Baumé während 8 bis 10 Minuten.

Dichte	Proc. $Fe^2 Cl^6$	Dichte	Proc. $Fe^2 Cl^6$	Dichte	Proc. $Fe^2 Cl^6$
1,0146	2	1,1746	22	1,3870	42
1,0292	4	1,1950	24	1,4118	44
1,0439	6	1,2155	26	1,4367	46
1,0587	8	1,2365	28	1,4617	48
1,0734	10	1,2568	30	1,4867	50
1,0894	12	1,2778	32	1,5153	52
1,1054	14	1,2988	34	1,5439	54
1,1215	16	1,3199	36	1,5729	56
1,1378	18	1,3411	38	1,6023	58
1,1542	20	1,3622	40	1,6317	60

In der Regel verwendet man zur heliographischen Kupferätzung vier, seltener fünf oder sechs verschieden concentrirte Eisenchlorid-Lösungen. Dr. E. Vogel,[1]) Kiewning,[2]) Blaney[3]) benutzen vier Eisenchloridbäder, Waterhouse[4]) fünf, Denison[5]) aber sechs Bäder von untenstehender Concentration (d = Dichte):

Dr. E. Vogel	Kiewning	Blaney	Waterhouse	Denison
40° B. (d = 1,383)	40° B.	42° B.	d = 1,444 (45° B.)	45° B.
36° „ (d = 1,332)	36° „	37° „	d = 1,375 (40° „)	43° „
33° „ (d = 1,297)	33° „	33° „	d = 1,339 (37° „)	40° „
30° „ (d = 1,263)	30° „	30° „	d = 1,314 (35° „)	38° „
—	—	—	d = 1,225 (27° „)	35° „
—	—	—	—	27° „

Man braucht nicht verschiedenartig getrennte, in Tassen befindliche Aetzbäder zu verwenden, sondern kann die Kupferplatten durch Uebergiessen mit concentrirter Eisenchlorid-Lösung ätzen, welche man in ein Becherglas abfliessen lässt, mit etwas Wasser verdünnt und wieder verwendet (A. Franz, Freie Künste 1894. S. 212). Wir halten jedoch die vorhin beschriebene Methode für verlässlicher, weil die Controle der Concentration jeder einzelnen Aetze bei getrennten Bädern leichter möglich ist.

Maschek verwendet einen verschiebbaren Plattenheber, mit dem er sowohl ganz kleine Platten als solche von 80×100 cm leicht dirigiren kann. Er besteht aus sechs kupfernen, mit Asphaltlack bestrichenen Einzelträgern, welche so eingerichtet sind, dass sie separat auf jeder Seite der Platte angeschraubt werden können. An dem oberen Ende eines jeden befindet sich ein durchlochter Knopf, durch welchen Verbindungsstangen geschoben und festgeschraubt werden können. Es erlaubt diese Vorrichtung, dass bei grossen Platten zwei Personen dieselben rasch und sicher von einem Bade ins andere übertragen können (Fig. 134).

Nun taucht man die zu ätzende Platte, welche vollkommen trocken sein muss, in das erste Bad, oder übergiesst die Platte in einem Zuge mit der in einem weiten Glase befindlichen Aetzflüssigkeit, wobei man Blasen sorgfältig vermeidet, oder etwa entstandene Blasen mittels eines zarten Pinsels oder einer Feder so rasch als möglich entfernt. Dann wartet man das Angreifen der Aetze auf jenen Punkten ab, welche mit der schwächsten Schicht von Gelatine bedeckt sind, und die, indem es sich um eine negative Uebertragung handelt, die tiefsten Schatten des Bildes bedeuten. Da diese bei Portraits und Landschaft etc. verschieden sind, so ist es von Nutzen, wenn der Aetzer, der auch zugleich Retoucheur

1) Phot. Mitth. Bd. 28 (1891—1892), S. 300.
2) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1889. S. 456.
3) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1895. S. 578.
4) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1895. S. 578.
5) Denison, Treatrix on photogravure. London 1895. S. 72.

sein soll, neben sich auf einer Staffelei das Original stehen hat, um sich so die Controle über das Erscheinen der Tiefen, sowie über die fortschreitende Entwickelung der Aetzung zu sichern. Die Erfahrung ist beim Aetzen der beste Lehrmeister, und eine Zeitdauer in Minuten zu bestimmen, nicht recht zulässig. Das durch Uebung geschärfte Auge des Aetzers lässt ihn ohne grosse Schwierigkeit jene Erscheinungen wahrnehmen, wann der Uebergang von der schweren Aetze in die successive leichter werdende zu geschehen hat. In der ersten, stärksten Aetzflüssigkeit ätzen sich die Tiefen (Schatten) des Bildes zuerst, was man daran erkennt, dass diese Stellen (an welchen man die Kupferplatte am hellsten durchschimmern sieht), sich zuerst schwärzen, z. B. bei einem Portrait der Stern in der Pupille, der tiefste Schatten einer Landschaft etc. Das zweite und dritte Bad bringt nach und nach die Abstufungen der Töne hervor (z. B. die helleren Lichter des Haares an einem Portrait, weniger tiefe Schatten im Laubwerke eines Landschafts-

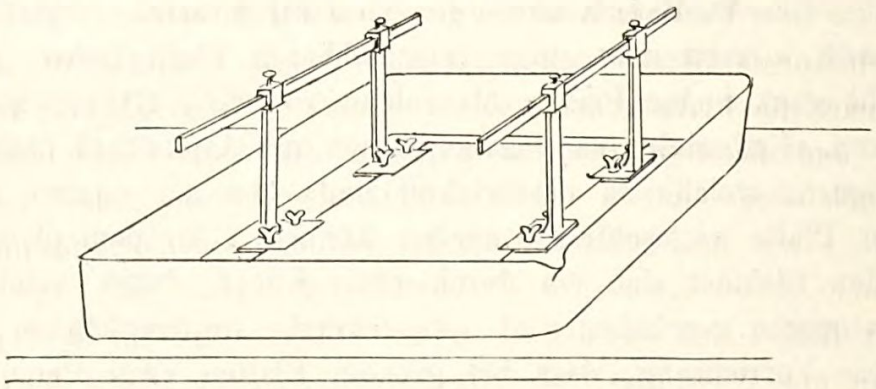


Fig. 134.

bildes), dann die Mitteltöne, während das vierte Bad alle lichten Töne ätzt. Die Platte wird nun in die fünfte (Wassertasse) gelegt, wobei man sich beeilen muss; es ist angezeigt, beim Uebertragen der Platte eine kleine Quantität Flüssigkeit aus dem vierten Bade mit zu übernehmen, welche, mit dem Wasser gemengt, sehr schwach ist und das Bild vollätzt.[1])

Die concentrirte (erste) Aetzflüssigkeit vermag nur die frei liegenden, oder mit einer ganz schwachen Gelatine- (Pigment-) Schicht bedeckte Kupferplatte zu ätzen, nicht aber dickere Gelatineschichten zu durchdringen. Belässt man sie daher allzulange in dem ersten Bade, so ätzen sich nur die tiefsten Schwärzen allzusehr ins Kupfer

1) Es ist für den Anfänger sehr wichtig, sich ein richtiges Bild darüber zu verschaffen, wie weit die verschiedenen Aetzstufen getrieben werden müssen. Der illustrirten Ausgabe dieses Heftes ist aus diesem Grunde eine instructive Serie der vier Aetzstufen einer heliographischen Kupferätzung beigegeben. Man erkennt an der ersten Stufe die tiefsten Schattenpartien und an den folgenden die Art des Vorschreitens in den späteren Stadien der Aetzung bis zur Fertigstellung der Heliogravure.

ein; das Bild wird dann hart, sehr contrastreich. In manchen Fällen (z. B. bei Strich-Reproductionen) ist dies von Nutzen, ebenso, wenn man Heliogravuren nach sehr flauen Matrizen herzustellen hat. Daraus ergibt sich, dass langes Aetzen im ersten Bade grosse Kraft in den Schwärzen bewirkt, welche in extremen Fällen die Bilder übermässig hart macht; die schwachen Bäder für sich geben dagegen weiche oder flaue Bilder.

Einfluss der Temperatur auf den Aetzprocess.

Die Temperatur der Aetzflüssigkeit soll nicht unter 17—18 Grad C.[1]) sinken; sie kann im Mittel 20 Grad C. betragen[2]) und soll 25 Grad C. nicht übersteigen;[3]) zu kalte Bäder ätzen schlecht und unregelmässig und geben harte Bilder; zu warme Bäder greifen Platte und Pigmentschicht zu rasch an.

Ist die Temperatur der Bäder richtig und die gehörige Concentration beobachtet, so dauert der Aetzprocess durchschnittlich beiläufig 10 bis 25 Minuten; es gibt hierfür jedoch keine feste Regel.

V. Reinigung der geätzten Platte.

Nach sorgfältiger Waschung unter continuirlichem Wasserstrahle bringt man die Platte heraus und entfernt mit weichem Lappen die Gelatine und beseitigt den Asphaltstaub mit Steinkohlenbenzol oder Terpentinöl, oder dem rascher wirkenden Chloroform; oder: man übergiesst die gewaschene Platte mit Aetzkali- oder Aetznatronlösung, worin die Pigmentschicht zerstört wird; dieselbe löst sich von selbst ab oder kann mit Hilfe eines weichen Schwammes leicht entfernt werden. Dann spült man mit Wasser gut ab, trocknet und wäscht dann den Asphaltlack mit Terpentinöl von beiden Seiten herunter (mit Hilfe eines Leinwandbausches oder eines Ballens aus Josephspapier) und entfernt mittels Chloroform das an der Platte angeschmolzene Asphaltkorn.

Die geätzte Platte erscheint an der ganzen Oberfläche grau und mit einer dunklen Schicht bedeckt, welche die Aetzer „Oxyd“ nennen, jedoch keineswegs Kupferoxyd ist, sondern vielmehr das beim Aetzen von Kupfer mit Eisenchlorid entstehende Reactionsproduct: Kupferchlorür, welches ziemlich schwer in Wasser löslich ist. Diese graue Schicht kann entfernt werden, wenn man die Platte in einem Bade von Essig und Kochsalz abspült, mit Wasser wäscht, mittels eines weichen Leinenlappens trocken tupft und sofort mit Terpentinöl übergiesst,[4]) wodurch eine neuerliche Oxydation des Kupfers hintangehalten wird.

---

1) Phot. Mitarbeiter. 1886. S. 59.

2) Denison arbeitet bei 70 Grad F. = 21 Grad C. (Denison, Treatix on Photogr 1895. S. 76).

3) Volkmer, Die Photo-Gravure. 1895. S. 59.

4) Phot. Mitarbeiter. 1887. S. 2.

Man kann auch zur Entfernung des Kupferchlorürs einen andern Weg einschlagen, indem man die Platte mit einer Mischung von Spiritus, Ammoniak und feinst gepulverter Schlämmkreide sanft abreibt.

Das Aufpoliren der geätzten heliographischen Platte ist nützlich. Hierzu dient feinstes Kreidepulver oder Tripel und Alkohol, welche man mittels eines Flanell- oder Lederläppchens aufreibt, bis das Bild klar erscheint und die höchsten Lichter der Platte (d. h. die Stellen, welche rein weiss bleiben sollen) klar dastehen (Dr. E. Vogel). Eingreifenderes Aufhellen einzelner Bildstellen wird mit Hilfe des Polirstahles ausgeführt.

VI. Probedruck, Retouche und Nachätzen.

Nun gibt man die Platte, welche man vorher, um eine flüchtige Anschauung über deren Brauchbarkeit zu gewinnen, mit Druckfarbe einschwärzt, zum Probedruck. Die Güte desselben entscheidet das Schicksal der Platte. Darum soll man den Probedruck stets durch einen sehr geübten Drucker vornehmen lassen, da bei einer etwas zu schwachen Spannung der Presse der Abdruck flau und verwaschen aussieht, weil der schwache Druck, mit dem die Platte durch den Cylinder geht, nicht im Stande ist, alle Farbe aus derselben aufs Papier zu bringen, oder im zweiten Falle, wenn die Spannung zu streng ist, die Farbe derb und überladen auf dem Papier erscheint; eine etwas rohe Hand kann hier viel verderben. Der Probedruck ist nun massgebend für die Retouche, welche auf gut geätzten Platten nicht umfangreich und womöglich auf den Polirstahl beschränkt sein soll. Ein Auffrischen dunkler Töne mit der Roulette, besonders zusammenhängender Schwärzen, ist thunlichst zu vermeiden, weil selbe dem Kenner bei Beurtheilung des Abdruckes allsogleich auffällig erscheinen. Würde die Retouche eine dem Gegenstande angemessene Zeitdauer überschreiten, so ist die Neuätzung der Platte vorzuziehen, weil deren Resultate bei gering angebrachter Retouche viel mehr den Originalcharakter der Platte wahren, während mangelhaft geätzte Platten, wenn auch mit ausgiebiger und fleissiger Retouche den Totaleindruck der Vorlage schwer oder nie erreichen.

Man soll nicht mehr als einige wenige Probeabdrücke von der unverstählten Kupferplatte machen, da sich das weiche Kupfer und sein zartes Korn bei Wischen der Drucke bald abnutzen und an Feinheit der Zeichnung verlieren. Deshalb schreitet man — sobald die Kupferplatte retouchirt und mit der Schrift versehen ist — sofort zum Verstählen derselben.

Nachätzen heliographischer Platten.

Das Nachätzen heliographischer Kupferplatten besteht darin, dass man durch Einwalzen mit fetter Farbe die Platte in den Lichtern und zarten Halbtönen deckt,

während die tiefst geätzten Stellen frei von Farbe bleiben. Es ist stets besser, wenn die Platte ohne Nachätzung druckfertig gemacht werden kann, weil das Nachätzen die harmonische Bildwirkung leicht stört und das Korn an den nachgeätzten Stellen leicht leidet.

Immerhin wollen wir den hierbei einzuhaltenden Vorgang beschreiben[1]): Man walzt die Kupferplatte mittels einer glatten Lederwalze mit fetter Farbe behutsam ein und erwärmt, um die Farbenkörperchen zu schliessen. Die zarten Töne bedecken sich mit Farbe. Die tiefen Töne bleiben offen und können mit Eisenchlorid 1 bis 2 Minuten nachgeätzt werden. Man kann auch einen durchsichtigen Aetzgrund auftragen und dann an jenen Stellen, welche kräftiger copiren sollen, mechanisch wegnehmen. Hierauf wird mit Salpetersäure geätzt. In ähnlicher Weise kann man Radirungen auf heliographischen Platten vornehmen (vergl. auch Seite 527.)

VII. Verstählung und Druck der Auflage.

Für den Druck der Auflage wird die Platte verstählt, indem man dieselbe mit der Kathode eines Eisenbades verbindet und ihr durch Einwirkung des galvanischen Stromes einen feinen Eisen- (Stahl-) Ueberzug gibt, welcher die Platte vor zu rascher Abnützung schützt.[2]) Eine gut verstählte Platte hält 1000 bis 2000 Abdrücke aus; je nach der Güte der Verstählung nutzt sich diese früher oder später ab und unter ungünstigen Verhältnissen muss man schon nach einigen hundert Abdrücken zur neuerlichen Verstählung schreiten; jedoch tritt die rasche Abnutzung nur bei schlechter Verstählung oder sehr unachtsamem Drucke ein.

E. Obernetter geht bei der Verstählung von Kupferplatten folgendermassen vor[3]): Die zu verstählende Kupferplatte wird vorerst von aller Farbe gereinigt, was mittels Chloroform oder Terpentinöl am sichersten geht, darauf fest gewaschen und mit Kalilauge oder Cyankaliumlösung 1:20 mit Hilfe eines Borstenpinsels fest abgebürstet und wieder gewaschen (Obernetter). Oder: Man wäscht die Kupferplatte in Aetzkalilauge, kocht sie mit Pottaschelösung aus, spült mit reinem Wasser gut ab, taucht in verdünnte Schwefelsäure und spült wieder mit Wasser gut ab (Volkmer). In diesem Zustande kommt die Platte in eine Schale, auf deren Boden ein blanker Kupferdraht als der eine negative Pol der Stromquelle liegt. Sofort wird die nöthige Verstählungsflüssigkeit darauf gegossen, um jedes weitere Oxydiren zu vermeiden. Als Anode dient am positiven Pole eine reine Stahlplatte, welche über die

---

1) Eder, Phot. Corresp. 1886. S. 513.

2) Die Möglichkeit, Eisen galvanisch fällen zu können, wurde zuerst von Böttger (1846) erkannt. Die Anwendung der galvanischen Ausscheidung dünner, stahlharter Eisenschichten zum oberflächlichen „Verstählen“ von Kupferdruckplatten, war im Jahre 1859 von Jacquin eingeführt worden. (Weitere verschiedenartige andere Methoden der Verstählung s. Muspratt, Technische Chemie, 3. Aufl. Bd. 5, S. 63.)

3) Eder's Jahrb. für Photogr. für 1888. S. 327.

Kupferplatte bewegt wird, während der Strom geöffnet ist. Sofort muss sich auf dem Kupfer eine silberartige Stahlschicht niederschlagen. Blasen sind mittels einer Feder leicht zu entfernen. Nach ungefähr 5 Minuten ist eine Platte vollständig verstählt.

Die Flüssigkeit ist genau wie folgt zusammengesetzt:

In 1 Liter destillirten Wassers werden warm gelöst:

60 g Salmiak (Chlorammonium),

30 „ Eisenvitriol (krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul),

30 „ krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.

Die Lösung bleibt zwei Tage stehen und wird zweimal filtrirt, ebenso vor jedesmaligem Gebrauche ist dieselbe zu filtriren.

Nach erfolgter Verstählung wird die Platte gut gereinigt und eingefettet oder mit Asphaltlack überzogen, um ein Ansetzen von Rost beim Aufbewahren zu verhindern.

In der Wiener Hof- und Staatsdruckerei geht man bei der Verstählung von Kupferplatten folgendermassen vor[1]): Man füllt einen grossen säurefesten Thontrog mit ungefähr 160 Liter einer Lösung von 1 Theil Salmiak (Chlorammonium) in 10 Theilen Wasser und lässt diese Flüssigkeit durch den galvanischen Strom selbst mit Eisen sättigen. Dies geschieht dadurch, dass man sowohl als Anode als auch Kathode je eine Eisenplatte von genügender Grösse einsenkt, den Strom circuliren lässt, wodurch infolge der elektrolytischen Wirkung das Chlor des Salmiaks an das Eisen der Anode tritt und mit demselben Eisenchlorür ($FeCl_2$) bildet, welches in der Badeflüssigkeit aufgelöst bleibt. Sobald dann nach ungefähr zwei Tagen die Flüssigkeit grünlich und an der Oberfläche, wo sie mit der Luft in Berührung steht, von dem entstandenen Eisenhydroxyd röthlich geworden ist, und an der Kathode ein Metallspiegel auftritt, ist die Flüssigkeit hinlänglich mit Eisensalz gesättigt und zur Verstählung geeignet. Um von der Grösse der zu verstählenden Platte ganz unabhängig zu sein, stehen im Bade zwei aus Eisenplatten bestehende Kathoden, und dazwischen die Eisen-Anode. Die zu verstählende Kupferplatte P (Fig. 135) wird mittels eines Plattenhalters HH an die eine Eisen-Kathode angehängt. Die zur Verstählung nöthige Zeit beträgt unter Anwendung der genannten Dynamomaschine 4 bis 5 Minuten. Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wäscht man schnell mit Wasser ab, sodann mit etwas Sodalösung, trocknet sie mit einem weichen Tuche, reibt sie mit etwas Oel ein, um den oxydirenden Einfluss der Luft abzuhalten.

1) Volkmer, Photo-Galvanographie. 1894. S. 84; Volkmer, Die Photo-Gravure 1895. S. 106.

Als Stromquelle können galvanische Elemente, z. B. zwei bis vier Bunsen'sche Elemente oder eine Chromsäure-Tauchbatterie mit beiläufig vier Zink-Kohle Elementen benutzt werden. G. Langbein[1]) benutzt zu Beginn der Verstählung einen Strom von 1 bis $1^1/_4$ Volt. Die Grösse der Platten der galvanischen Elemente soll annähernd (keineswegs genau) der Grösse der zu verstählenden Platte angemessen sein, falls man nicht die oben angegebene Anordnung wählt, bei welcher man von der Anoden-Oberfläche ziemlich unabhängig ist.

Arbeitet man im grösseren Massstabe, so benutzt man Dynamomaschinen mit stärkerem Strom, z. B. solche, welche einen Strom von ungefähr 100 bis 130 Ampère und $3^1/_2$ bis 4 Volt Klemmenspannung liefern;[2]) solche Maschinen brauchen zum Betriebe nur höchstens eine Pferdekraft.

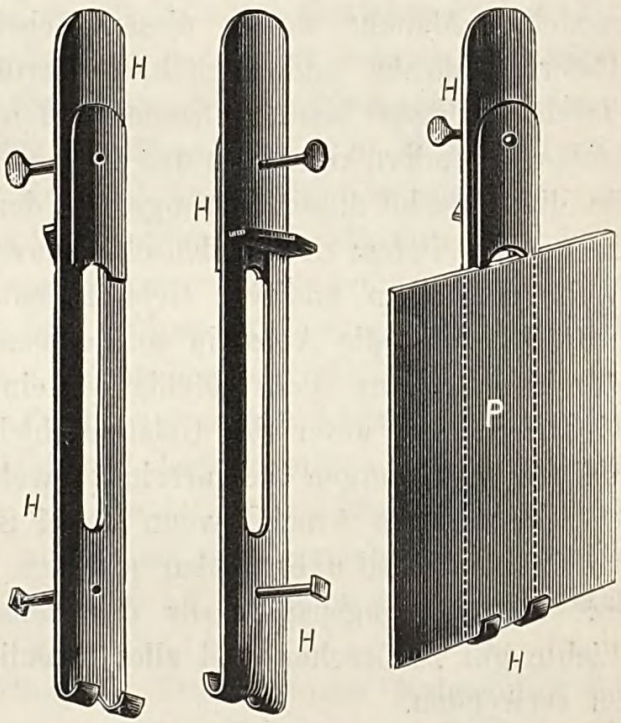


Fig. 135.

Sobald eine verstählte Platte während des Druckes anfängt, in den Tiefen roth zu werden (d. h. das Kupfer durchscheint), so ist es dringend, die Platte neu zu verstählen. Man kann entweder auf die schon verstählte Platte wieder darauf verstählen, was aber höchstens einmal geschehen darf, oder man entstählt die Platte zuerst mit verdünnter Schwefelsäure[3]) und verstählt von neuem. Eine Verstählung soll, wie oben erwähnt wurde, mehrere tausend Drucke aushalten, was bei gutem, gleichmässigem Strom und sicherem Arbeiten der Lösungen leicht zu erreichen ist. Wie überall, so führen auch hier bestimmte Mischungsverhältnisse und Handgriffe rasch, sicher und ohne viel Umstände zu dem gewünschten Resultat.

Das Vernickeln oder Verkobalten einer Kupferdruckplatte wird selten geübt, nämlich nur in solchen Fällen, wo man (wie dies bei Buntdruck und Banknotendruck etc.)

1) Langbein, Handb. d. galvanischen Metallniederschläge. Leipzig 1889. S. 275.

2) Volkmer, Photo-Galvanographie. 1894. S. 78.

3) Legt man die Platte in verdünnte Schwefelsäure, so blättert das Eisenhäutchen ab; sehr günstig wirkt auch ganz schwache Salpetersäure, welche dem Kupfer nichts anhaben kann, aber das Eisen auflöst. Die Druckplatte wird dann mit reinem Wasser sorgfältig gereinigt und die Verstählung erneuert (Volkmer, Photo-Galvanographie. 1894. S. 84).

angewiesen ist, Druckfarben zu verwenden, welche Eisen oder Kupfer angreifen. Man benutzt Nickelbäder von Nickelsulfat, oder Nickelsulfat und Salmiak, Ammoniumnickelsulfat, citronensaures Nickeloxydul etc. — Auch Kobaltniederschläge lassen sich in analoger Weise erzeugen.[1]) — Es ist bemerkenswerth, dass Nickel- oder Kobaltschichten sich nicht so leicht wegbeizen lassen, als die Verstählung.

Fehler beim Aetzen. — Geätzte Sternchen und Löcher in der Platte.

Mitunter treten beim Aetzen einer heliographischen Platte plötzlich kleine sternförmige Grübchen oder tiefe Löcher auf, und zwar namentlich in den tiefen Schatten des Bildes; jedoch erstrecken sie sich auch nicht selten über die ganze Plattenfläche.

Die Ursache dieses sehr störenden Fehlers ist nicht ganz sicher gestellt. Manche wollen diesen Uebelstand in neu angesetzten Aetzbädern erblicken und empfehlen hierfür eine Sättigung des Aetzbades durch Einlegen blanker Kupferstreifen; jedoch ist dieses Mittel kein sicheres, sondern versagt in den meisten Fällen. Nach Maschek (a. a. O.) ist die Ursache dieser Störungen in den Negativ-Uebertragungspapieren zu suchen, indem sich in denselben zuweilen Pünktchen befinden, welche weiss erscheinen und von Gelatine entblösst sind. Es ist daher sehr natürlich, dass die Aetze in solche blank liegende Stellen, wenn sie bei der Uebertragung nicht zufällig auf ein Asphaltpartikelchen fallen, rasch eindringt, sich unter der Gelatineschicht ausbreitet und so jene sternartigen Vertiefungen hervorbringt, welche den Schrecken des Aetzers erregen und die Arbeit, wenn derlei Sternchen in den lichten Partien vorkommen, total unbrauchbar machten. Es ist daher von Vortheil, sich das Uebertragungspapier vor der Sensibilisirung im durchscheinenden Lichte gut zu besehen und alles maculirt erscheinende Papier gar nicht zu verwenden.

Nach Franz[2]) entstehen die bei der Kupferätzung vorkommenden sternförmigen tiefen Löcher, welche zumeist in den Schattenpartien sich finden, dadurch, dass dem Asphaltstaub im Staubkasten sich fremde Theile (fremder Staub) beimengen. Diese fallen auf die Kupferplatte gemeinsam mit dem Harzstaub, lagern sich oft zwischen Kupferplatte und Harzschicht, wonach das Eisenchlorid unter der Harzschicht in die Breite frisst und „zwischen den wurmartigen Gängen des angeschmolzenen Asphaltkornes“ die strahlenförmigen Löcher frisst. Gegenmittel: Verwendung von frischem Harzstaub.

---

1) Ueber galvanisches Vernickeln und Verkobalten von Kupferdruckplatten, siehe Hitzemann (Eder's Jahrbuch für Photographie für 1888. S. 502); Volkmer (Eder's Jahrbuch für 1891. S. 278); Volkmer, Photo-Galvanographie. 1894. S. 86.

2) Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1895. S. 139.

Dr. E. Vogel[1]) gibt noch eine andere Erklärung der Entstehung der „Sternchen". Er fand, dass dieselben Sternchen auch entstehen, wenn man Kupferplatten ohne Korn und Pigmentbild mit Eisenchlorid ätzt. Die Temperatur des letzteren kann deshalb nicht die Schuld tragen, weil, wie Dr. E. Vogel beobachtete, von zwei gleichzeitig in demselben Bade geätzten Platten die eine Grübchen zeigte, die andere dagegen nicht. Berücksichtigt man nun noch, dass manche Lieferungen von Kupferplatten fast durchweg Sternchen bekommen, andere dagegen völlig frei davon sind, so kommt Vogel schliesslich zu der Ueberzeugung, dass der Fehler ausschliesslich in der Qualität des Kupfers liegen kann. Hierfür spricht auch noch der Umstand, dass die Sternchen sich stets erst zeigen, wenn das Metall schon bis zu einer gewissen Tiefe geätzt ist, niemals schon beim ersten Anätzen der blank polirten Oberfläche, welche meist einer ziemlich sorgfältigen Vorbereitung durch Herausschleifen fehlerhafter Stellen oder Durchhämmern (zur Erzielung einer gleichmässigen Dichtigkeit des Kupfers) unterworfen worden ist. Es sind also weniger poröse Stellen im Kupfer resp. Bläschen oder beim Walzen hineingerathene Verunreinigungen, welche infolge ihrer geringereren Dichtigkeit der Aetze weniger Widerstand leisten, daher schneller tief ätzen und so die gefürchteten sternförmigen Grübchen bilden.

Cronenberg[2]) führt den Fehler auf kleine Luftbläschen zurück, welche sich zwischen Pigmentbild und Kupferplatten lagern und von lufthaltigem Wasser herrühren. Er benutzt beim Uebertragen nur abgekochtes und erkaltetes Wasser und presst das Pigmentpapier $^1/_4$ Stunde lang im Copirrahmen an die Kupferplatte an, bevor er zur Entwickelung des Pigmentbildes schreitet.

Nach unserer Ansicht dürften die Ursachen der Entstehung der Sternchen und Löcher beim Aetzen mehrfache sein und bald in der Qualität des Kupfers, bald in dem theilweise mangelhaft widerstehenden Pigmentumdruck zu suchen sein, denn es ist eine Thatsache, dass der genannte Fehler bald beim Wechseln des Kupfers, bald bei Aenderung des Uebertragungsvorganges oder Verlangsamung des Aetzprocesses verschwindet. Bezüglich des letzteren ist zu erwähnen, dass manche Heliographen zur Eisenchloridätze eine kleine Menge Alkohol zufügen, wonach der Aetzprocess langsamer verläuft, aber auch die Pigmentschicht dabei weniger angegriffen wird.[3])

Der Druck von heliographischen Platten erfolgt in derselben Weise, wie bei Kupferstichen oder Radirungen mittels der Kupferdruckpresse.

1) Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1896. S. 288.
2) Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1896. S. 579.
3) Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1896. S. 579. — Vergl. auch S. 526.

Die Heliogravure hat sich zum vornehmsten Illustrationsmittel von Prachtwerken emporgeschwungen. Jedoch ist die Vervielfältigung derselben eine langsame und kostspielige. Der Kupferdruck ist eben eine etwas langweilige Manipulation und kann sich nicht mit Stein- oder Buchdruck oder Lichtdruck sowohl in Schnelligkeit als Billigkeit messen.

Nun schädigt aber schlechter Druck die Erzeugnisse der Photogravure ausserordentlich, weil die consumirende Menge die Mängel des Abdruckes nicht auf die wirkliche Ursache zurückführt, sondern die Methode für schlecht hält und somit den guten Ruf der Photogravure schädigt. Es erscheint daher im Interesse eines Jeden, der Aetzplatten erzeugt, wenn er sich nicht mit der blossen Ablieferung eines guten Probedruckes begnügt, sondern schon bei der Bestellung der Platte sich jene Ingerenz wahrt, welche ihm das Recht gibt, den Druck der Auflage zu überwachen, schlechte Abdrücke auszuscheiden und es so zu vermeiden, dass die heliographischen Drucke durch mangelhaften Auflagedruck entwerthet werden.

EINUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

ANWENDUNG DES RASTERVERFAHRENS ZUR HERSTELLUNG HELIOGRAPHISCHER KUPFERPLATTEN.

Das schöne Staubkorn der gewöhnlichen Heliogravuren bewirkt sehr schöne künstlerische Effecte, durchschnittlich bessere, als man durch Anwendung einer regelmässigen netzartigen Raster-Liniatur erzielt, wie man sie zu Zwecken der Autotypie (für die Buchdruckpresse) seit langem verwendet. Die regelmässige Netzschraffirung des Bildes wirkt leicht monoton, und nur durch Anwendung der in neuester Zeit angefertigten feinsten amerikanischen Kreuzraster[1]) kann man die Feinheit des Rasters soweit steigern, dass man denselben bei oberflächlicher Betrachtung nicht wahrnimmt In dieser Zartheit wird das Rasterverfahren seit 1896 für die Heliogravure angewendet, und zwar trat zunächst Löwy in Wien mit künstlerischen Reproductionen dieser Art hervor.[2]) Durch Anwendung des Rasters lassen sich die Heliogravuren leichter in die Tiefe ätzen und gleichmässiger herstellen, so dass man mehrere derselben auf eine einzige Kupferplatte in gleichartiger Manier ätzen und zugleich drucken kann, was bei dem subtileren Klič-Verfahren, zufolge der grösseren Zartheit des Staubkornes, nicht so leicht möglich ist. Ferner gestaltet sich das Drucken überhaupt bequemer, so dass man gut in der Kupferdruck-Schnellpresse drucken kann, sobald das Heliogravure-Rasterverfahren Anwendung fand.

Das Rasternetz wird auf die Kupferplatte entweder zuerst aufcopirt[3]) und entwickelt, wonach man das Halbtonbild mittels des Pigmentverfahrens aufträgt, oder man kann das Originalnegativ schon mittels des Rasterverfahrens herstellen.

---

1) Vergl. Eder's Jahrb. für Photogr. für 1895 und 1896.

2) Löwy übergab solche Raster-Heliogravuren, welche er auch als „Rembrandt-Photogravuren" bezeichnet, im Mai 1896 der graphischen Sammlung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in Wien.

3) Nach Art des amerikanischen Fischleim-Verfahrens.

Metallätzungen für die Buchdruckpresse mittels des Pigmentverfahrens.

In ähnlicher Weise wie man Tiefdruckplatten mittels Heliogravure mit Staubkorn für die Kupferdruckpresse erzeugen kann, kann man auch Hochdruckclichés für die Buchdruckpresse herstellen. Gelungene Versuche dieser Art führte schon Klič um das Jahr 1880 aus, und in den Sammlungen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien befinden sich Proben, welche von Klič damals hergestellt waren und hübsche Resultate repräsentiren. Eine Probe nach einem Klič'schen Originalcliché ist in diesem Werke beigegeben. Klič nannte die heliographischen Hochdruckclichés auf Kupfer „Cuprotypien", erzeugte sie aber niemals gewerbsmässig für die Buchindustrie, ebensowenig als er darüber Publicationen veranlasste. Der erste, welcher heliographische Buchdruckclichés in Kupfer oder Messing mit Staubkorn auf Grund selbständiger Arbeiten herstellte, danach hergestellte Illustrationen sowie den dabei eingehaltenen Arbeitsgang der Oeffentlichkeit zugänglich machte, war Prof. Roese, der Vorstand der photographischen Abtheilung der Kaiserl. Reichsdruckerei in Berlin. Der Verfasser sah diese Methode im Jahre 1886 in der genannten Reichsdruckerei in Ausübung und konnte mit Erlaubniss Prof. Roese's im „Jahrbuch für Photographie für 1887, S. 202" diesbezügliche Mittheilungen über „Roese's Chalkotypien" publiciren. Wir folgen dem Wortlaut der citirten Publication:

„Der Process zur Herstellung von Chalkotypplatten ist ähnlich dem heliographischen Tiefätzverfahren (sogen. Heliogravure, wie selbe auch bei Klič's Process durchgeführt wird), nur dass man die Copien nach dem Negativ erzeugt, wodurch die Anfertigung eines Positivs entfällt. Unter dem Negativ wird Pigmentpapier von der Autotype-Comp. copirt und auf eine fein gekörnte Kupferplatte wie gewöhnlich unter Wasser übertragen. Anstatt Kupfer kann man auch Messing verwenden, welches billiger ist; homogene Messingplatten sind nicht schwer zu verschaffen, und dieselben übertreffen an Gleichmässigkeit des Materials und Widerstandsfähigkeit beim Druck das Zink, welches zu diesem Processe sich nicht so gut eignet. Das Korn wird im Staubkasten 1, 2 oder gar 3mal je nach Wunsch erzeugt und angeschmolzen.

Der Staubkasten ist ein geräumiger Holzkasten (ungefähr $1^1/_2$ m Seitenlänge), in welchem sich gepulverter Asphalt befindet, welcher mittels eines Blasebalges, oder rotirenden, kleinen Besens, oder Umschütteln des ganzen Kastens emporgewirbelt wird. Man wartet einige Minuten und schiebt dann die horizontale Platte in den Kasten, worauf

sich der Asphaltstaub auf das Metall ablagert. Das Anschmelzen geschieht durch Erwärmen mit einer Gas- oder Spiritusflamme.

Man hat nun ein positives Gelatine-Pigmentbild (im Gegensatz zu der heliographischen Tiefätzung, wo man unter dem Positiv copirt, folglich ein Negativ auf der Kupferplatte erscheint), welches, nachdem es trocken ist, mit Eisenchlorid geätzt wird. Das Aetzen erfolgt bei der Chalkotypie gerade so wie beim heliographischen Tiefdruckprocess. Eisenchlorid (Krystalle) wird (damit es sich leichter löst) mit warmem Wasser in der Schale verrieben und concentrirt angesetzt; dann werden 4—5 verschieden concentrirte Lösungen hergestellt, und zwar von 45, 40, 36, 30, 27 Grad Baumé. Man nimmt destillirtes Wasser, kann aber auch etwas Alkohol hinzufügen.

Nachdem das Bild copirt ist, kommt es zuerst in das Bad von 45 Grad, hier ätzen die Lichter (die grössten Tiefen) je nach Umständen 2—3 Minuten, dann in das Bad von 40 Grad und so fort, bis das Bild fertig ist. Die Beobachtung des fortschreitenden Aetzprocesses ist die Hauptsache. Je nach Bedürfniss bleibt die Platte länger oder kürzer, in der Regel in jedem Bade 2—3 Minuten. Das Original soll immer als Vorlage zur Vergleichung dienen. Für den Hochdruck ist aber nun diese Tiefe, welche für den Tiefdruck genügt, nicht hinreichend; es muss nun das Bild nachgeätzt werden, und zwar so lange, bis die Tiefe für den Hochdruck entspricht. Die Nachätzung geschieht ebenfalls mit Eisenchlorid, nachdem die Platte sorgfältig mit Wachsfarbe eingewalzt wurde, wodurch folglich die Zeichnung (die einzelnen erhabenen Punkte) gedeckt ist.

Die Wachsfarbe wird folgendermassen hergestellt:

2 Theile gute Illustrationsfarbe,
1 „ gelbes Bienenwachs,
1 „ rohes Fichtenharz

werden zusammengeschmolzen. Sodann werden 100 Theile dieser Farbe mit 20 Theilen Terpentingeist und etwas Asphalt zusammengeschmolzen. Von dieser Deckfarbe wird etwas auf Stein aufgetragen, mit der Leim- oder Lederwalze oder auch Metallwalze (Zink), bei welcher die feinste Zeichnung offen bleibt, aufgenommen, sorgfältig auf die Platte gewalzt und dabei Acht gegeben, dass nur die äusserste Oberfläche berührt wird, dagegen die Tiefen für die Aetzung freigelassen sind.

Nun wird mit Eisenchlorid nachgeätzt. Diese Procedur geschieht mehrmals, bis die hinreichende Höhe resp. Tiefe erzeugt ist. Eventuelle Retouchen geschehen mit dem Polirstahl (verstärken) und der Roulette (schwächen); nämlich immer das Umgekehrte wie bei dem Tiefprocess. Das Einwalzen, kurz die Behandlung der Platte, erfordert viel Geschicklichkeit und geschieht keineswegs nur mechanisch; bei unverständiger

Behandlung kann kein brauchbares Resultat erzielt werden. Der Druck ist ebenfalls nicht leicht, besonders für solche Buchdrucker, welche noch nie solche Clichés behandelt haben."

Man hat auch versucht, Rasternegative, wie sie zu Zwecken der Autotypie dienen (vergl. Bd. II, 2. Aufl., Seite 316), mittels des Pigmentverfahrens herzustellen. O. Hruza[1]) empfiehlt zu diesem Zwecke Hanfstängl's „Aetzpapier", welches unter einem geraden Rasternegativ copirt wird. Die Pigmentschicht wird nach beendigter Uebertragung und Entwickelung in Alkohol gehärtet und getrocknet. Dann werden Ränder und Rückseite mit Asphaltlack abgedeckt. Zum Aetzen dient Eisenchloridlösung von 42 Grad B., welche Hruza auf je 100 ccm mit 20 ccm Alkohol vermischt, um während der Aetzung die vorhandene Gelatine-Pigmentschicht zu härten und das rasche Eindringen der Aetzflüssigkeit in dieselbe zu verlangsamen. Die Aetzung ist in beiläufig einer halben Stunde beendigt, wonach man durch Abspülen mit Wasser den Process beendigt.

Diese Art der Herstellung von Kupfer-Autotypien für die Buchdruckpresse wird jedoch gegenwärtig in der Praxis wenig oder nicht ausgeübt, weil die directe Copirung auf Metall mittels des amerikanischen Kupfer-Emailprocesses in diesem Falle leistungsfähiger und einfacher ist.

Der Kupfer-Emailprocess, welcher von Ives in Philadelphia im Jahre 1888 erfunden wurde (s. Eder's Jahrbuch für Photographie für 1895. S. 449), besteht darin, dass man Kupferplatten mittels einer Schicht von Fischleim oder Gemischen von Eiweiss mit Fischleim oder Kölnerleim, welche in Wasser gelöst und mit Ammoniumbichromat vermischt sind, überzieht, auf einer Centrifuge den Ueberschuss abschleudert, damit die Schicht dünn und gleichmässig wird und dann bei gelinder Wärme (auf der Centrifuge) trocknet. Das Copiren erfolgt unter einem Rasternegative. Man kann dann mit kaltem Wasser das Bild entwickeln. Besser ist aber, die Copien in Lösungen von Anilinviolett, Anilingrün oder Fuchsin zu legen, in welchen das unlösliche Chrombild sich intensiv färbt, während die nicht belichteten Stellen sich auflösen. Man spült mit der Wasserbrause ab, lässt trocknen, erhitzt die Platte, bis das Chromat-Leimbild sich stark bräunt, indem die Leimschicht partiell zerstört wird, sich einbrennt und dann dem Aetzen mit Eisenchlorid sowie gegen mechanische Einflüsse viel widerstandsfähiger ist, als vor dem Einbrennen (vergl. Eder's Jahrbuch für Photographie für 1895 und 1896 unter „Emailverfahren"). Die Kupferplatten werden sorgfältig mit Schlämmkreide und Alkohol polirt, dann mit Wasser abgespült und mit der folgenden Chromat-Leimlösung abgerieben, dann die Chromlösung blasenfrei aufgegossen und mit einer Centrifuge der Ueberschuss von Flüssigkeit entfernt. Die Chromat-Leimlösung kann in verschiedener Weise hergestellt werden: 1. Mit Fischleim: Es wird frisches Hühnereiweiss zu Schnee geschlagen, wonach man über Nacht absetzen lässt und von dem abgesetzten flüssigen Eiweiss 30 ccm abmisst und mit einem Gemisch von 30 g Le Page's Fischleim, 60 ccm Wasser und 4 g Ammoniumbichromat vermischt. Manche Operateure setzen den Gehalt an

1) Eder's Jahrbuch für Photogr. für 1895. S. 194.

Eiweiss auf die Hälfte herunter, andere lassen das Eiweiss ganz weg und arbeiten mit Gemischen von 60 Th. Wasser, 1 Th. Ammoniumbichromat und 21 Th. Fischleim. — 2. Mit Kölnerleim (nach E. Valenta, Jahrb. für Photogr. für 1895. S. 569): Man lässt 100 g Kölnerleim in 600 ccm Wasser quellen und schmilzt dann im Wasserbade

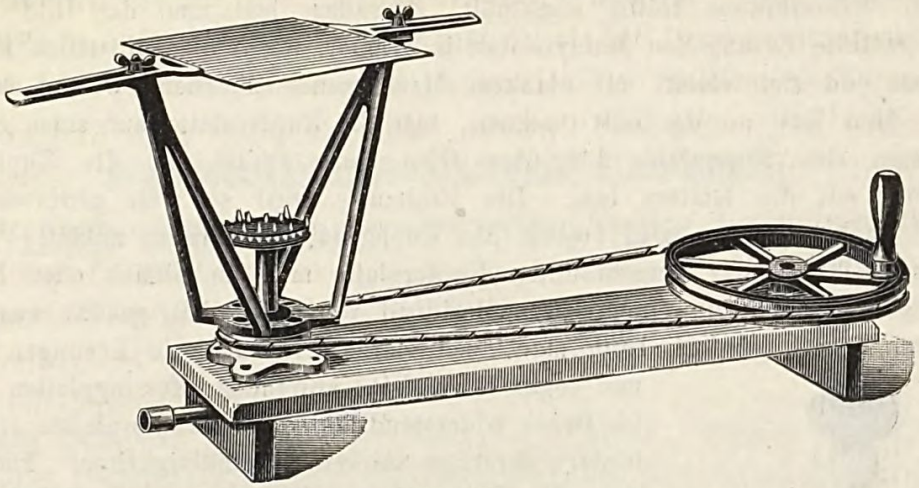


Fig. 136.

andererseits löst man 2 bis 4 g trockenes Eiweiss in etwas Wasser, fügt dies zur Leimlösung, erhitzt im Wasserbade auf 100 Grad C. während 15 Minuten, wobei das Eiweiss gerinnt und den Leim klärt. — 60 ccm von dieser Lösung werden mit einer Lösung von 3,5 g trockenem Eiweiss in 30 ccm Wasser vermischt und dann 30 ccm einer 10proc. Ammoniumbichromat-Lösung zugesetzt. — Die Lösung muss sorgfältig durch Papier filtrirt sein und man hat sie vor Staub thunlichst zu schützen. Die Schleuderapparate (zu beziehen von Hemsath in Frankfurt a. M.) haben die Einrichtung von Fig. 136, wobei die Platte mit der empfindlichen Schicht nach oben gerichtet ist und während des Centrifugirens dieselbe erwärmt wird. Da hierbei leicht Staub von oben in die Schicht fallen kann, was störende Flecken verursacht, so richtet man die Centrifuge zum Umklappen ein (Fig. 137); hierbei wird der Apparat, welcher auf einem mittels Charnierbändern umklappbaren doppelten Bodenbrette befestigt ist, anfangs in aufrechter Stellung während des Uebergiessens und des Beginnens des Abschleuderns belassen; dann wird der Apparat nach unten umgeklappt und (unter fortwährender mässiger Rotation der Platten) das Trocknen der Schicht über einem Gasofen bewerkstelligt. In Fig. 136 ist der Gasofen angedeutet; es empfiehlt sich jedoch, eine Eisenblechplatte über dem Ofen zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze anzubringen. Eine einfachere, für kleinere Formate genügende Handschleuder zeigt Fig. 138.

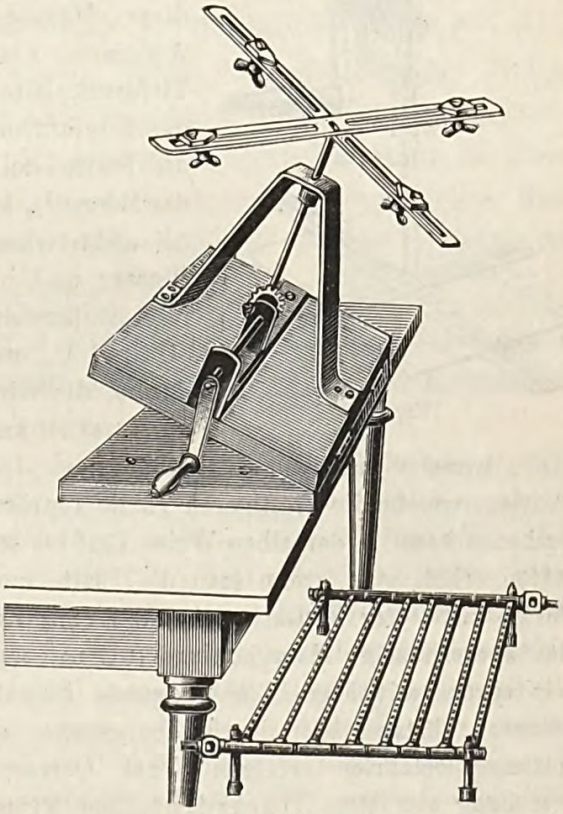


Fig. 137.

Das Copiren geschieht im Schatten während 5 bis 10 Minuten, in der Sonne während 1 bis 2 Minuten oder besser bei elektrischem Lichte. Je dichter die Schicht, desto länger die Belichtungszeit. Die Copie wird in Wasser gelegt, worin sich das Bild entwickelt. Nach einigen Minuten ist das Bild klar entwickelt, dann wird unter der Wasserbrause kräftig abgespült. Nachdem legt man das Bild in eine intensiv gefärbte Lösung von Methylviolett in Wasser, worin die Bildstellen Farbstoff aufnehmen und sich violett auf blankem Metallgrunde abheben, worauf man gut abspült. Man lässt an der Luft trocknen, legt die Kupferplatte auf einen Gasofen, indem man eine Eisenplatte über dem Ofen stark erhitzt und die Kupferplatte unmittelbar auf die letztere legt. Die Erhitzung wird so weit getrieben, dass das Bild chokoladebraun wird, wobei die Kupferplatte silbergrau anläuft. Hierauf wird die Rückseite der eingebrannten Kupferplatte mit Asphaltlack oder Negativkaltlack gefirnisst und in einem Eisenchloridbad von 30 Grad B. geätzt, was 10 bis 20 Minuten dauert. Jedoch kann man auch stärkere Eisenchlorid-Lösungen (bis 40 und sogar 45 Grad B.) anwenden; Messingplatten, welche im Druck widerstandsfähiger als Kupferplatten sind, erfordern derartige stärkere Aetzflüssigkeiten. Man spült dann die Platte mit viel Wasser gut ab, trocknet, macht einen Probedruck und kann im Bedarfsfalle den Aetzprocess wiederholen. Diese Clichés werden in der Buchdruckpresse gedruckt. — Regierungsrath Fritz wendete diese Methode zur Herstellung von heliographischen Aetzungen nach Strichreproductionen (Kupferstichen) für Tiefdruckplatten an, welche analog der Heliogravure in der Kupferdruckpresse gedruckt werden. Er sensibilisirt die Platten mit Chromat-Kölnerleim (s. oben), copirt in der Sonne $^1/_2$ bis 1 Minute, im Schatten 5 bis 11 Minuten, bei elektrischem Lichte 8 bis 15 Minuten, entwickelt mit Wasser und brennt das Bild ein. Die Aetzung erfolgt stufenweise, und zwar mit Eisenchlorid-Lösung von 30 Grad B., während $^1/_2$ bis 1 Minute. Es handelt sich darum, die feinsten Partien zu erhalten; man spült dann ab, trocknet und deckt die feinsten Ausläufer mit Asphaltlack, wonach man die Mitteltöne noch 1 bis $1^1/_2$ Minuten ätzt. Mit den weiteren Partien, welche die kräftigeren Theile repräsentiren, kann etwas tiefer gegangen werden und man kann in derselben Weise fünf bis sechs Aetzstufen erhalten. Die tieferen Aetzstufen erhält man, wenn man die Platte nach den ersten Aetzungen mit einer glatten Walze mit fester Fettfarbe einwalzt, mit Kolophoniumstaub einreibt, mit Federweiss das überschüssige Kolophonium entfernt, gut abstaubt und dann durch Ueberfahren mit einem mit Flanell überzogenen Lineal, welches mit Aether befeuchtet und in kleinem Abstand über die Fläche gezogen wird, einschmilzt. Dann kann die tiefere Aetzung gefahrlos erfolgen (Phot. Corresp. 1896. S. 298). Wie man durch Vergleichung mit dem Dujardin'schen Process (s. S. 50) bemerkt, sind beide Aetzmethoden sehr verwandt und unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass bei Dujardin's Process die Aetzung durch die copirte (nicht gewaschene) Schicht erfolgt, während bei Fritz im Sinne des amerikanischen Kupfer-Emailprocesses zuerst das Bild entwickelt, dann eingebrannt und schliesslich geätzt wird.

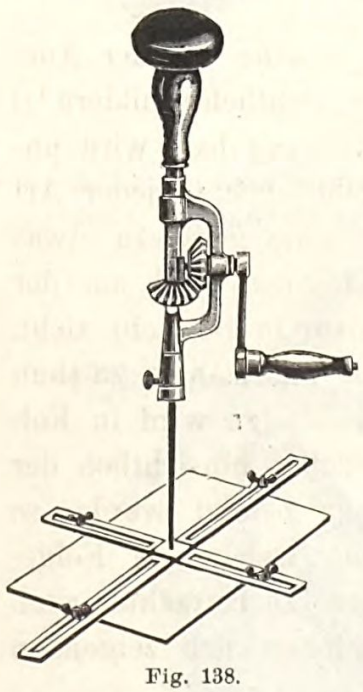


Fig. 138.

ZWEIUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

FEHLER BEIM PIGMENTVERFAHREN UND DEREN ABHILFE.

Zum Schlusse wollen wir noch die Fehler, welche bei der Ausübung des Pigmentverfahrens eintreten können, übersichtlich schildern[1]):

Jeder, der im Pigmentdruck noch wenig Erfahrung hat, wird unfehlbar Misserfolge zu verzeichnen haben, wie solche eben in jeder Art neu aufgenommenen Betriebes sich zeigen, und es muss geradezu etwas überraschen, dass so wenige der Misserfolge beim Pigmentdruck aus der Art der benutzten Materialien erwachsen, wenn man in Betracht zieht, mit wie unsicheren Verbindungen die Pigmentpapier-Fabrikanten zu thun haben. Bei der Besprechung der auftretenden Misserfolge wird in Folgendem derselbe Weg eingeschlagen werden, welcher hinsichtlich der Erörterung des Pigmentverfahrens im Allgemeinen befolgt wurde; es werden so zuerst die Misserfolge erörtert werden, welche als Folgeerscheinungen der Sensibilisirung der Pigmentpapiere zu betrachten sind, und darauf alle sonst noch im Verlauf des Verfahrens sich zeigenden Misserfolge besprochen werden.

In erster Linie kann es vorkommen, dass die Gelatineschicht sich nicht richtig löst. Diese Erscheinung äussert sich besonders in zweierlei Art: einmal haftet die Gelatine nicht ordentlich an dem Uebertragungspapier oder der vorläufigen Unterlage; andererseits erweist es sich, wenn man das Bild in warmem Wasser zu entwickeln versucht, als sehr schwierig oder unmöglich, den Ueberschuss an Pigment abzuwaschen, so dass infolge dessen das latente Bild, welches durch die Wirkung des Lichtes hervorgerufen worden ist, verdeckt und unsichtbar bleibt. Diese Erscheinung ist eine Folge davon, dass die Gelatineschicht sich schlecht löst und kann verschiedene Ursachen haben: Sie kann hervorgerufen sein dadurch, dass man Kaliumbichromat mit ziemlich

1) Wir folgen der Darstellung in Sawyer's ABC-Guide of the making of autotyp prints. London 1893.

viel freier Säure benutzt hat; ferner dadurch, dass man das lichtempfindlich gemachte Pigmentpapier zu langsam getrocknet hat; weiter dadurch, dass man beim Trocknen desselben nicht sorgfältig genug das weisse Licht ferngehalten hat; endlich dadurch, dass man Pigmentpapier verwendet hat, das schon vor zu langer Zeit lichtempfindlich gemacht oder nicht gehörig vor dem Einfluss von Licht und Luft geschützt gewesen war.

Weiter treten Misserfolge bei der ersten Uebertragung vor dem Entwickeln auf. Von diesen Misserfolgen ist zunächst der Uebelstand zu erwähnen, dass zuweilen das Bild beim Entwickeln die Neigung zum Abwaschen an den Rändern zeigt. Ist dies keine Folge des Umstandes, dass die Gelatine des Pigmentpapiers sich schlecht ablöst, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass es durch zu langes Eintauchen des exponirten Pigmentpapiers in Wasser vor dem Aufquetschen verursacht wird. Als wirksam gegen diesen Misserfolg wird sich erweisen, das Bild nicht so lange in Wasser zu belassen, sondern es herauszunehmen, ehe es sich auszudehnen und auswärts aufzurollen anfängt. Andererseits kann dieser Misserfolg auch davon herrühren, dass der Rand des Negativs auf dem Negativ verdeckt war und so sich ganz weiss abdruckte; wenn dann in dem Bild ein sehr dunkler Schatten vorhanden ist, der an diesen weissen Theil stösst, so liegt die Möglichkeit nahe, dass der letztere abgewaschen wird. Man vermeidet dies dadurch, dass man die Maske stets auf die Glasseite des Negativs auflegt.

Weiter zeigt das Bild zuweilen beim Entwickeln Blasen und unregelmässige schaumartige Stellen. Es ist dies im Allgemeinen eine Folge davon, dass Luft zwischen dem Pigmentpapier und dem Uebertragungspapier eingeschlossen wurde, und der Druck mit dem Quetscher, der stets kräftig ausgeübt werden sollte, nicht ausreichend stark gewesen ist, um die Luft zu entfernen. Man hilft dem ab, indem man vorsichtig mit der Hand über die Oberseite des Pigmentpapiers hinfährt, wenn man dasselbe ins Wasser gebracht hat, um so die Luftblasen zu entfernen und zu verhindern, dass sich Luft, mag es auch noch so wenig sein, zwischen dem Pigmentpapier und dem Transportpapier, auf welchem das Bild entwickelt werden soll, festsetzt; auf diese Art wird erzielt, dass die beiden Flächen absolut dicht aufeinander liegen.

Doch noch in anderer Weise können solche Blasen entstehen, und diese Ursache verdient, wenn ihre Folgen auch seltener zu Tage treten, doch der Erwähnung. Wenn nämlich das Wasser aus dem Wasserhahn unter sehr hohem Druck abläuft, so enthält es gewöhnlich eine grosse Menge Luft eingeschlossen, was sich durch ein milchartiges Aussehen des Wassers kundgibt, welches verschwindet, wenn man das Wasser

einige Minuten im Bade oder der Cuvette hat ruhig stehen lassen. Wenn das Wasser nicht von eingeschlossener Luft frei ist, so lässt sich keine zur Entwickelung vollkommene geeignete Uebertragung erzielen.

Zuweilen lässt das Bild sich nur mit Schwierigkeiten entwickeln und erscheint dunkel und trübe. Ursache dieser Erscheinung ist entweder Ueberexposition oder Unlöslichkeit der Gelatine; zur Vermeidung des Uebelstandes benutze man heisseres Wasser oder exponire nicht so lange. Ist die Gelatine unlöslich, so verliert man nur Zeit, wenn man solches Pigmentpapier weiter verwendet.

Andererseits kommt es auch vor, dass das Bild sich sehr rasch entwickelt und zu hell ausfällt. Es kann dies eine Folge ungenügender Exposition oder des Umstandes, dass das Pigmentpapier zu frisch ist, oder aber vielleicht auch der Thatsache sein, dass das letztere nicht gehörig sensibilisirt ist, weil das zum Sensibilisiren benutzte Bichromatbad zu schwach gewesen ist. Es mag deshalb hervorgehoben sein, dass das Bad die gehörige Stärke haben, mindestens 4procentig sein muss.

Weiter kann körnige Textur und Netzwerk auf dem ganzen Bilde auftreten. Dieser Misserfolg zeigt sich nur auf den auf Glas entwickelten Bildern. Meist pflegt man ihn, wenn man ihn zum ersten Male erlebt, auf Rechnung „schlechten Pigmentpapiers“ zu setzen; dass man jedoch mit dieser Ansicht nur selten das Richtige trifft, geht deutlich aus der Thatsache hervor, dass von Verwendung von Stücken desselben Pigmentpapiers der eine Photograph gute Bilder, der andere dagegen Bilder erhält, welche in ausgeprägtester Weise körnige Structur aufweisen.

Um eine Gewähr für die Vermeidung von Netzwerk zu haben, muss man darauf achten, dass die unlösliche Schicht auf der Oberseite des Pigmentpapiers eine sehr dünne ist, was durch langsames Trocknen erzielt wird; sie hält die Schicht zusammen und verhindert ein Zerreissen derselben; aus diesem Grunde zeigt Pigmentpapier, welches mit Collodion überzogen und getrocknet ist, niemals Netzbildung; dieser Ueberzug wird auf das Pigmentpapier nach der Belichtung gegossen und sonst wie gewöhnlich verfahren. Das zum Sensibilisiren benutzte Bad darf nie eine 21 Grad C. übersteigende Temperatur haben; wärmer darf auch auf keinen Fall das Wasser sein, in welchem die Uebertragung auf Opal oder Glas vorgenommen wird; von besonderer Bedeutung ist die Beachtung dieses Hinweises zur Sommerszeit.

Ferner macht sich zuweilen der Verlust der Halbtöne unangenehm geltend. Dasselbe rührt oft aus derselben Quelle her, wie der

eben beschriebene Uebelstand; sehr oft jedoch wird es dadurch verursacht, dass das Pigmentpapier nicht in einem gehörig starken Bade sensibilisirt worden oder dass es zu kurze Zeit nach dem Sensibilisiren verwendet worden ist. In der Regel zeigt das Pigmentpapier die beste Qualität ein bis drei Tage nach der Sensibilisirung, und bewahrt die zartesten Halbtöne. Der Verlust der letzteren ist zuweilen auch eine Folge unzureichender Exposition, andererseits dann und wann des Umstandes, dass zu Beginn des Entwickelns zu heisses Wasser verwendet wurde. Das beste Entwickelungs-Verfahren besteht darin, dass man die Bilder durch Wasser von etwa 38 Grad C. zieht, dann das Wasser gehörig darauf schüttet und nun die Bilder sich ruhig in dem warmen Wasser entwickeln lässt.

Weiter machen sich dann und wann kleine glänzende Flecken bemerkbar. Dieselben rühren daher, dass bei der ersten Uebertragung beim Auflegen des Pigmentpapiers auf die Platte zwischen beiden Luft eingeschlossen wurde. Man verhindert dies, indem man mit der Hand über die Oberfläche des Pigmentpapiers hinfährt, um etwa anhaftende Luftblasen zu entfernen, darauf das Pigmentpapier sorgsam niederlegt, indem man es bei den gegenüberliegenden Ecken fasst, es so zuerst in der Diagonallinie die Platte berühren lässt und danach erst die Ecken niederlässt.

Bei der Anwendung des Quetschers muss man die Platte mit der linken Hand halten und mittels desselben ein wenig hinter der Mitte, etwas mehr nach der linken Hand hin als nach der rechten beginnend, das überflüssige Wasser über den nach rechts gelegenen Rand der Platte wegstreichen, dann die letztere herumdrehen und nach dem entgegengesetzten Rande hin dieselbe Operation ausführen. Handhabt man den Quetscher auf diese Weise, so werden irgend welche auftretende Luftblasen nicht so weit zu laufen haben und völlig von der Platte entfernt werden, so dass sie nicht durch die Handhabung des Quetschers in Schaum verwandelt zurückbleiben.

Aber auch bei der Endübertragung sind Misserfolge zu verzeichnen. So z. B. kommt es vor, dass das Bild durchaus nicht von der provisorischen Glas-, Papier- oder Blechunterlage herunterzubringen ist. Die Ursache davon ist allein in dem ungenügenden Einreiben mit Wachslösung zu suchen. Man darf dieselbe nicht auf eine zu dünne Schicht abpoliren. Bei Benutzung vielfach verwendeter Platten bedarf es so grosser Sorgfalt nicht; oft nämlich ist die Beobachtung gemacht, dass ein Bild von der Oberfläche einer alten Platte sich abziehen lässt, ohne dass diese überhaupt wieder gewachst worden war, bei neuen Platten ist jedoch unumgänglich eine ausreichende Wachsschicht nothwendig.

Zuweilen erhält man schwache Bilder mit grauer und matter Farbe. Beim Silberdruck gilt es als feststehend, dass ein gutes kräftiges Negativ auch ein schön gefärbtes Bild liefert, dagegen mittels eines matten Negativs auch nur matte Bilder zu erzielen sind. Dasselbe gilt beim Pigmentdruck. Ein und dieselbe Sorte Pigmentpapier kann überaus kräftige, feinfarbige Bilder und andererseits ganz unscheinbar und grau aussehende Abzüge liefern, je nach dem benutzten Negativ. Um Bilder mit guter Färbung zu erzielen, muss man wenigstens leidlich gute Negative benutzen; sind die Negative dünn, so hat man ein schwaches Bad zum Sensibilisiren zu verwenden und die Rückseite der Negative mit Seidenpapier zu versehen, um den Contrast zu heben.

Helle Linien oder Flecken an den Rändern der tieferen Töne treten gewöhnlich da auf, wo ein tieferer Schatten einem sehr stark beleuchteten Theile des Bildes nahe kommt; sie rühren davon her, dass das Doppelübertragungspapier in dem heissen Wasser nicht der Art angeweicht ist, um die gehörige Biegsamkeit zu erlangen; auf diese Weise schliesst es sich dem Relief, in welchem das Pigmentbild entsteht, nicht an, sondern liegt wie eine Brücke über der hohlen Stelle, und die weissen oder hellen Linien deuten darauf hin, dass der Contact ein unvollkommener gewesen ist. Um dies zu vermeiden, muss man das Uebertragungspapier länger anweichen, damit man die Gewähr hat, dass dasselbe mit der gehörigen Schicht angeweichter Gelatine zur Erzeugung des Pigmentbildes in engstem Contact aufliegt.

Endlich ist noch das Verblassen und Schlechtwerden der Pigmentbilder zu erwähnen. Man hält im Allgemeinen Pigmentbilder für haltbar; das trifft auch bestimmt insoweit zu, als die Pigmente, welche zur Verwendung gelangen, haltbar sind. Sofern die Pigmente zu der Gruppe der als unveränderlich bekannten Pigmente gehören und aus den Bildern die chromsauren Salze entfernt sind, sind Pigmentbilder ebenso haltbar, wie Oelgemälde, Kupferstiche, Aquarelle oder irgend andere ähnliche künstlerische Erzeugnisse.

Schlusswort zum vierten Bande des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“.

Mit dem vorliegenden Hefte über Pigmentverfahren und Heliogravure gelangt der vierte Band des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“ zum Abschluss. Das erste Heft dieses Werkes erschien vor 14 Jahren und dasselbe nahm mich unausgesetzt in Anspruch, soweit ich während meiner Berufsthätigkeit und neben meinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten Zeit gewinnen konnte. Als ich in der Mitte der Siebziger Jahre das Gebiet der selbständigen Forschungen auf photographisch-chemischem Gebiete betrat, fanden sich in der Fachliteratur wohl vortreffliche Lehrbücher vor, es mangelte aber ein historisch-encyklopädisches Handbuch, welches Gelegenheit zur Informirung über die Arbeiten und Versuchsresultate vorhergegangener Forscher geboten hätte. Ich war deshalb genöthigt, die Literatur aus den meistens schwierig zugänglichen Quellen zu studiren, zu sichten und kritisch durchzuarbeiten, wenn ich meine eigenen Arbeiten in der mir passenden Form fundiren wollte. Dies war der Ausgangspunkt zu meinem „Handbuch“, welches consequenter Weise auf breiter Basis angelegt sein musste, und besonders die chemische Grundlage der photographischen Processe berücksichtigte. Diese Behandlungsweise fand ermunternde Anerkennung, so dass die ersten Bände des Werkes bereits vergriffen waren, bevor der vierte Band vollendet werden konnte.

Das Erscheinen des letzten Bandes erfuhr leider eine Verzögerung zufolge der Errichtung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, mit deren Organisation ich seitens des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht betraut worden war. Andererseits aber erfuhren die eigenen Experimental-Untersuchungen, welche durchwegs der Behandlung der einzelnen Capitel des „Handbuchs“ zu Grunde liegen, einen gewaltigen Vorschub durch die vortrefflichen Einrichtungen des genannten Institutes, sowie durch die zahlreichen Arbeiten, welche an den einzelnen Abtheilungen der Lehranstalt sowie an der Versuchsanstalt des genannten Institutes

fortwährend vorgenommen wurden, und sowohl die Theorie als auch die Praxis der photographischen Verfahren vielseitig förderten.

Dadurch wurden viele widersprechende Angaben älterer Forscher geklärt, wenig bekannte oder geheim gehaltene Methoden der Allgemeinheit nutzbar gemacht und die wissenschaftliche und praktische Seite der Photographie consolidirt.

Möge dieses Werk für weitere Arbeiten anregend wirken, und zwar im Sinne der objectiven Behandlung von sachlichen Fragen, welche auch der Verfasser stets streng im Auge behielt.

Der Verfasser.

Autoren-Register.

Abney 19. 21. 36. 43. 51. 52. 53. 64. 68. 81. 94. 117. 123. 156. 157. 160. 161. 168. 214. 382.
Albert, Eug. 286. 360. 503.
Albert, J. 163.
Aleo 67. 70.
Alker 474.
Anderson 15.
André 382.
Anthony 81.
Arents 501.
Artigue 460. 461. 465. 466.
Ashman 145. 156. 157.
Aubrée 10.
Autotype Comp. 352. 361. 362 388. 411. 415. 425. 428 452.
Avet 336.
Ayres 151.
Ayton 58.

Baden-Pritchard 382.
Baden, Th. 16.
Balsamo 216.
Barreswil 9. 55. 61. 69. 83. 152.
Baudesson 228.
Baumgartner 362.
Bayard 11.
Beach 167.
Beauregard, Testud de 240. 312. 313.
Beckett James 74.
Beckingham 26. 29.
Becquerel 6. 27. 215. 216. 244. 247. 308. 309.
Bell 82
Belloc 145.
Bernert 506.
Bernhardt 336.
Bernitz 149.
Berres 494.
Bertin 301.
Bertrand 160.
Bertsch 225.
Best 126.
Bestuchef 183.
Bigelow 168.
Biot 4. 5. 6.
Blair 314. 317. 359. 392. 453. 479
Blanchet 57.
Blanquart-Evrard 8. 9. 29. 124.
Blaney 515. 517.
Blow 35. 335. 355. 358. 385. 391. 402.
Böttger 474. 521.
Boivin 210.
Bolas 354
Boll 82.
Bollmann 204. 207. 210. 328. 355. 470. 471. 473. 475. 480.
Bolton 206.
Borlinetto 199.
Bory 293.
Bosch, Van 286.
Boussot 504.
Bovey 81. 82. 117.
Braun 324. 325. 352. 357. 409. 428. 429. 491. 505. 512.
Brebisson, de 9. 63. 65. 211.
Brothers 153.
Bruckmann 505.
Buda 7. 82.
Bunsen 40.
Burai 503.
Burghess 119.
Burnett 37. 192. 207. 209. 211. 245. 314.
Burton 358
Bussy 184.

Caillet 479.
Caranza, de 111.
Carbutt 150.
Carey Lea 21 22. 95. 118. 119. 149. 151. 164. 221. 355. 473. 475.
Carlis 119.
Chapman 81.
Chapuis 385.
Chardon 361. 435.
Chastaing 218.
Chevallier 165.
Clarke, William 240.
Claudet 164.
Clemens 82.
Coignet 351.
Colas 235.
Collache 196. 229.
Colonel de St. Florent 264.
Conduché 20. 34.
Constant 65.
Cooper 33. 124. 160. 161. 355.
Cordier 74.
Cotesworth 36.

Cronenberg 525.
Crookes 58. 153.
Cros 246. 438.

Daguerre 4. 6. 494. 495.
Davanne 9. 13. 15. 17. 18. 19. 20. 22. 23. 25. 26. 29. 54. 55. 61. 69. 83. 93. 112. 113. 114. 122. 124. 152. 154. 363. 501.
Davies 323. 413. 447. 478.
Davy 3. 4. 25.
Dawson, G. 85. 152. 249.
Debenham 400.
Denison 507. 516.
Despaquis 358. 392. 441. 442. 446. 453. 483.
Disdéri 499.
Dixon 473.
Döbereiner 184. 197.
Donald 108.
Donné 494.
Dougall 26.
Draper 184. 185. 198. 201. 213.
Drummond 26.
Düby 329.
Duchemin 483.
Ducos du Hauron 371. 455. 456.
Dujardin 501. 504.
Dumont 116.
Dunmore 145. 149.
Durand 118.

Eastman 291.
Ebelmann 206.
Eckert 134.
Eder 307. 324. 327. 354. 365. 370. 376. 382. 455. 472.
Edwards 388. 392. 427.
Einsle 362.
Elsner 474. 475. 479. 481.
Endemann, H. 251.
England 69. 79. 102. 235.

Faber 256.
Fabre 503.
Fähling 21.
Fargier 314. 315. 316. 317.
Fau 111.
Fehling 215. 479.
Ferguson 118.
Ferrier 366. 482. 483.
Féry 503.
Feyerabendt 82.
Filhol 35.
Fisch 221. 223. 228. 229. 233. 237. 413. 490.
Fischer 483.
Fizeau 10. 112. 494.
Fleury-Hermagis 92. 391.
Flückinger 477.
Fontaine 328.
Fordos 10. 13. 112. 113.
Forst 477.
Fourtier 357. 437.
Foxlee 382.
Frank de Villecholle 325.
Franz 507. 517. 524.
Friedlein 389.
Friedrich 149.
Fritz 503. 532.
Fyfe 6. 34.

Garnier 202. 253. 300. 312. 313. 336. 483. 485. 499. 500. 501. 502. 504.
Gaudin 27.
Gay-Lussac 87.
Gehlen 183. 206.
Geldmacher 449. 454.
Gélis 10. 13. 112. 113.
Gérardin 296.
Germeuil-Bonmaud 145.
Geymet 328. 473. 474. 479. 483. 515.
Girard 13. 15. 17. 18. 19. 20. 22. 23. 25. 26. 29. 55. 83. 93. 112. 113. 114. 124. 152. 154. 499.
Glock 461.
Glover 160.
Gmelin 26. 332.
Gobert 500. 501.
Golch Hepburn 15.
Goupil 504.
Graham 475.
Grand 393.
Grasshoff 92. 96. 116. 117.
Graw 241.
Gray, T. A. 80.
Grice, Le 14. 74.
Grüne 59. 216.
Günther 131.
Guillot-Saguer 65.

Haberditzl 442. 468. 487. 488.
Hahn 123.
Hallenbeck 164.
Halleur 28. 37. 194. 201. 205.
Hanfstaengl 324. 325. 350. 351. 352. 362. 388. 395. 409. 410. 428. 486. 487. 488.
Hannafort 13. 242.
Hans 486.
Hardwich 7. 11. 12. 14. 19. 20. 23. 25. 29. 30. 32. 35. 36. 37. 55. 61. 64. 68. 69. 83. 84. 118. 151. 152. 153. 156. 163. 165.
Harnecker 164.
Haugk, Fritz 16. 95. 96. 146. 233. 246.
Hausmann 477.
Haynes 91.
Hearn 98.
Heid 114.
Heighway 79. 92.
Heinlein 63. 77. 94. 118. 119.
Hellot 3.
Hemsath 506. 531.
Henderson 149. 157.
Henress 149.
Hermagis 391.
Herschel 5. 6. 27. 185. 192. 193. 194. 195. 197. 199. 200. 201. 213. 228. 230. 231.
Hinsey 149.
Hitzemann 524.
Hockin 88.

Hollender 249.
Holman, H. 167.
Homolatsch 70. 72.
Honickel 359. 391. 392.
Horn 241. 299.
Horne 88.
Hornig 10. 230.
Horsley 28.
Houzeau 228.
Hruza 527. 530.
Hübl, Baron 268. 269. 270. 271. 277. 281. 299.
Hughes 11. 13. 67. 68. 69. 70. 71. 73. 84. 114. 193.
Humbert de Molard 10. 11. 27. 122.
Hunt 20. 26. 35. 37. 198. 199. 244. 245. 247.
Husnik 337. 354. 355. 359. 360. 361. 362. 402. 474. 477. 479. 480. 482.

Jacobi 335. 483.
Jacobsen 146. 362. 486.
Jacquin 521.
James 473.
Jeanrenaud 335. 336. 355. 356. 357. 363. 413. 478.
Inglis 334.
John Hey Wod 12.
John Moule 128.
Johnson 323. 336. 354. 355. 361. 392. 413. 429. 431. 478.
Johnston 110.
Joltrain, Ad. 229. 233.
Joubert 483.
Jourdan 237.
Itterheim, L. von 265.
Junghans 153.
Just 124. 148.
Ives 430.

Keller 73. 74.
Kessler 300.
Kiewning 509. 517.
Kleffel 63. 68. 108. 114. 166. 474.
Klič 504. 405. 258.
Knapp 490. 491.
Kolk 237.
Koninck 269.
Kopp, E. 239. 246. 366.
Kriwanek 165.
Kronseder 377.
Krüger 88. 474. 477.
Krüss, E. 112.
Kurtz 386.
Kutscher 104.

Laborde 9. 12. 82. 314.
Lagrange, W. 221. 223.
Lake Harris Henry 218.
Lallemand 473.
Lambert 324. 325.
Lamy 352. 412. 414. 430. 449. 453.
Land 369.
Lange 506.
Langbein 523.
Lassaigne 6.
Laurent 436.
Leake 12.
Le Brebisson 15.
Le Gray 10. 11. 13.
Lehr- und Versuchsanstalt f. Photographie in Wien 456. 491. 506. 508. 525.
Leipold 503.
Leman 104.
Lemling 154. 241. 473. 474. 475. 483.
Lenhard 505.
Lentsch 378.
Leth, Julius 254. 335. 336. 473. 474. 480.
Leyendecker 16. 92.
Liebert 324. 325. 355. 356. 357. 367. 391. 474.
Liebig, B. 284.
Liesegang 38. 57. 63. 64. 68. 70. 77. 81. 82. 83. 90. 92. 96. 98. 106. 114. 115. 116. 118. 119. 125. 146. 147. 149. 151. 164. 165. 194. 229. 233. 239. 314. 324. 328. 335. 355. 362. 363. 391. 400. 402. 412. 453. 477.
Lindner 154.
Lipowitz 154.
Löwenthal 477.
Löwy 527.
Lucy-Fossarieu 474. 475.
Lumière 153. 337. 438. 457.
Luynes 311. 312. 313.
Lyte, Maxwell 12. 15. 34. 69. 70. 77. 79. 81. 115. 146, 153.

Mabley 77.
Märkl 473. 479.
Mallmann, Dr. 284. 461.
Malone 20.
Maquier 474.
Marchand 184.
Marion 15.93. 144. 413. 478.
Mariot 459. 466. 478. 501. 504.
Marktanner-Turneretscher 30. 39.
Marowsky 155.
Martin 35. 75. 204. 255. 329. 335. 354. 355. 472. 474. 478. 479. 480. 482. 483. 486. 499.
Maschek 505. 506. 521.
Mason 81. 473.
Masson 240. 241.
Mayall 15.
Meicke 83.
Mellis 237.
Mende 94.
Merget 299. 300.
Meynier 14. 118. 122.
Militärgeograph. Institut in Wien 459. 466. 508.
Miller 20.
Mohr 35. 86.
Monckhoven 19. 20. 57. 63. 71. 77. 81. 83. 93. 115. 119. 120. 130. 132. 164. 205. 207. 324. 328. 335. 336. 347. 351. 353. 355. 366 374. 375.

Morvan 479.
Moser 297.
Mumler 336.
Musgrave 104.
Myer 154.

Nadar 286.
Nagel 474. 482.
Neubauer 475.
Newton 81. 95. 96. 118. 473.
Niepce de Saint-Victor 8, 193. 207. 208. 209. 214. 297. 499.
Norden 395.
Normandy 20.
Notman 119.

Obernetter, J. B. 157. 191. 204. 217. 254. 255. 256 358. 472. 474. 476. 480. 521.
Ochs 147.
Offord 156. 157.
Osborne 478.
Ost, Adolf 15. 95.
Ott 354. 358. 415.

Palmer 81.
Patsch 506.
Pellet 191. 196. 201. 228. 229. 232. 233.
Perry 241.
Phips 391.
Phippon 198.
Pizzighelli, J. 80. 94. 98. 138. 196. 229. 230. 231. 257. 258. 260. 268. 269. 270. 271. 274. 277. 278. 281. 284. 287. 290. 293. 299.
Placet 402. 447.
Pohl 21. 22. 84.
Poitevin 9, 183. 194. 202. 203. 204. 208. 229. 234. 235. 254. 310. 311. 312. 313. 314. 478. 479. 485. 503.
Ponting 70. 95.
Ponton 244. 307. 308.
Portbury 313. 473.
Pouncy 254. 312. 313. 459. 473.
Poupat 111.
Pretsch 310. 411 503.
Pringle, A. 291.
Prümm 64. 77. 85. 152. 154.
Puzzled 235.

Raphael 447.
Rasspe 506.
Ratti 79. 80.
Reade 20.
Regnault 312.
Reisinger 432.
Reissig, W. 130. 132.
Renault 216.
Reuchlinger 286.
Reyländer 154.
Reynolds 184. 198. 248. 249.
Riegel 235.
Riewel 336. 391. 400. 402.
Robinson 94.
Roese 528.
Roillé-Ladevèze 471.
Roloff 149. 153.
Romieu 9.
Roppe 269.
Roscoë 40.
Roth, de 211. 212.
Rother, G. 115.
Rothschild, Baron 442.
Rotter 77. 131.
Rousseau 240. 241. 473.
Rousselon 504.
Routh 124.

Salmon, Alphons 202. 253. 300. 312. 313. 336. 483. 485.
Salomon, Adam 146. 150.
Sarony 447. 349.
Sawyer 324. 345. 361. 382. 411. 412. 415. 420. 429. 449. 529.
Scamoni 354. 391. 492. 484.
Schaarwächter 82. 83. 114. 149.
Schaeffner 35.
Scheele 3.
Scheller, A. 136.
Schimann 28. 82.
Schirm 359.
Schleussner 391.
Schmid 477.
Schnauss 14. 22. 30. 33. 35. 57. 81. 98. 112. 149. 221. 241.
Schoeller 465.
Schoras 194.
Schuberth 229. 250.
Schultner 30. 37. 80. 81
Schultz-Hencke 251.
Schultz-Sellack 28.
Schwarz 221. 474.
Schweigg 184.
Schwier 138. 144.
Scolik 284.
Seeley 114.
Seely 15. 61. 221. 313.
Selle 458.
Sellers 79.
Sellon 112.
Sennebier 3.
Senzig 237.
Shawcross 237.
Siegwart 474. 480. 482.
Simpson 65. 74. 81. 122. 156. 310. 343. 355. 400. 435. 472.
Singhi 107.
Smith 163. 164.
Snelling 60. 124.
Sobacchi 257.
Sommer 358. 364.
Spiller 19. 33. 83. 93. 94. 123. 150. 291.
Srna 158.
Stapart 507.
Starnes 138. 157.
Stefanowski 333. 359. 391. 435.
Steinbach 57.
Steinthal 152.
Sternberg 119. 165.

Stevens 452.
Stolze 96. 108. 138. 140. 158. 458.
Street 225.
Stroubinsky 500. 501.
Suck 82.
Suckow 184. 198. 243. 307. 308.
Sutton 14. 21. 30. 58. 69. 80. 81. 82. 112. 152. 165. 211. 212. 313.
Swan 310. 317. 323. 324. 329. 343. 355. 391. 409 435. 481.
Szekely 359. 363. 364.

Talbot 4. 5. 6. 7. 8. 41. 309. 310. 311. 494. 496. 498. 499. 503. 506.
Taylor 7. 23. 149. 161.
Testud de Beauregard 240. 312. 312.
Toovay 473.
Thompson 119. 237.
Thomson 126.
Toricelli 153.
Towler 69. 163. 164.
Townsend 196. 210.
Trapp, A. 80. 156.
Traut 154.

Valadon 504.
Valenta 179. 184. 276. 531.
Valicourt 124.
Vauquelin 307.
Vergeraud 246.
Vérignon 7.
Vernier 14. 153.
Vidal 328. 355. 357. 385. 390. 391. 392. 402. 412. 413. 414. 456. 490. 491.
Vogel, E. 152. 273. 291. 517. 522.
Vogel, H. W. 17. 41. 42. 63. 70. 71. 76. 77. 78. 79. 83. 85. 87. 88. 90. 92. 98. 109 113. 114. 116. 118. 132. 149. 154. 155. 186. 249. 250. 266. 310. 324. 343. 344. 345. 359. 386. 391. 430. 469. 472. 474. 478. 513.
Voigt 27.
Volhard 87. 88.
Volkmer 360. 377. 466. 491. 503. 509. 516. 519. 520. 521.

Waldack 166. 413. 478.
Wall 412. 478.
Warner 120.
Waterhouse 11. 164. 333. 402. 483. 517.
Waters 131.
Watzek 470.
Wawra 152.
Webster 92.
Wedgwood 3. 4.
Weingartshofer 38.
Weise 49.
Weissenberger 515.
Wenderoth 458.
Werner, Gustav 273.
Whaite 151.
Wharton-Simpson 74.
White 361.
Wiesner 153.
Wild 369.
Wilde 34. 81. 82. 109.
Wildner 102.
Wilkinson 165.
Willis 96. 248. 249. 268. 269. 270.
Wilson 107. 136. 391. 402.
Window 483.
Windsor, Benyon 323. 324.
Winter 166.
Witz 479.
Wolfram 33. 34.
Woodbury 326. 327. 346. 354. 356. 392. 484. 491. 493.
Woods 184.
Wothly 146. 211. 212.
Wrabetz, C. 92.
Wratten 477.
Wright 26.
Wyard 335. 474.

Ziegler 479.

Sach-Register.

Abschwächen von Silbercopien 14. 150.
— von Pigmentbildern 400.
Aether im Positiv-Silberbade 81.
Aetzen von Stahl 309. 496.
— — Kupfer und Messing 494.
Aetzung, heliographische 494. 516. 524.
— — Einfluss der Temperatur 516.
— mittels Platinchlorid 495.
— — Eisenchlorid 495. 498. 514.
— — Kupferchlorid 514.
Aktinometer für Pigmentdruck 343.
Alaun im Positiv-Silberbade 81.
— gegen Blasenbildung 149.
— im Uebertragungspapier 388. 421.
— und Gelatine 390.
— Alauniren von Pigmentbildern 401.
Albumin, photograph. Eigenschaften 30.
— als Sensibilisator 18.
— allgemeine Eigenschaften 66.
— Coaguliren durch Salze 66.
— Bereitung für photograph. Zwecke 67.
— -Papier, Geschichte 8.
— — Darstellung 68.
— — Aufbewahrung 74.
— — Verziehung 154.
— — mit Entwicklung 165.
— — ohne Chloride 30.
— — gesilbertes 30.
— — Coaguliren 59. 74.
— und Chromsalze 310. 473. 479.
— — — für Lichtpausen 240. 264.
— -Uebertragungspapier für Pigmentdruck 323.
— — für Doppelübertragung 413.
— in der Chromatphotographie 473. 478.
— zum heliographischen Aetzprocess 501.
— festes 479. 531.
— — im Kupfer-Emailverfahren 531.
Albumin-Asphalt-Verfahren 501.
— -Mastix-Verfahren 501.
Albuminbilder 66.
— combinirt mit Pigmentbildern 458.
Algeïnpapier 62.
Alkalisches Wasser zum Entwickeln von Pigmentbildern 399.
Alkohol im Albumin 68.
— im Silberbade 16. 32.
— im Chrombade 369. 473.
— in der Aetze 525. 530.
Aluminiumsalze im Silberbade 81.
— s. auch Alaun, Thonerde.
Ammoniak als Fixirer 7. 19.
— als Sensibilisator für Silberpapiere 33. 41. 96.
— im Albumin 69.
— im Silberbade 7.
— Räucherung von Silberpapieren mit 14. 16. 18. 33. 49. 64. 97.
— im Fixirbade 124. 149.
— und Chromatgelatine 334.
— im Chrombade 369.
Ammoniak, kohlensaures, als Fixirer 34.
— — als Räuchermittel f. Silberpapier 98.
— — im Chrombade f. Pigmentdruck 368.
Ammoniakalaun 389. 391.
Ammoniumferridtartrat 179.
Ammoniumbichromat im Pigmentverfahren 338. 364. 365.
Amorphpapier 62.
Amphitypie 199.
Analyse der Silberbäder 85.
Anilindruck 248.
Anilinfarben im Albuminpapier 71.
— zum Coloriren 145.
— zum Färben von Pigment-Diapositiven 362. 437.

Anthrakotypie 257.
Aräometer als Silberbadmesser 84.
Argentometer 84.
Argentotypie 197.
Arrow-root-Papier 62.
— — Verziehen desselben 154.
— — im Pigmentprocess 475.
— — zum Vorpräpariren von Papier 272.
Asphalt für Staubkorn 507.
Atmographie 301.
Aufbewahren von Albuminpapier 74.
— von gesilbertem Papier 15. 92.
— — Pigmentpapier 364 380.
— — Platinpapier 281.
Aufkleben der Bilder 137. 139.
— — — Verziehen dabei 155.
— — — trockenes 139.
— von Pigmentbildern 403.

Bariumchlorid zum Salzen von Papieren 26. 63. 69.
— und Chromatgelatine 335.
Benzoëharz im Silberpapier 160.
Benzoësaure Salze im Goldbade 118.
Bernsteinsäure im Positivpapier 9. 38. 63.
Bildformate 133.
Blasen im Albuminpapier 148.
Blaudruck s. Cyanotypie.
Bleisalze im Silberbade 81.
— im Gallus-Entwickler 164.
Blauholz zum Färben von Pigmentdiapositiven 435.
Blutalbumin 66. 479.
Blutlaugensalz, rothes, z. Abschwächen 150.
— gelbes, als Fixirer 5.
— auf Papier 193. 194.
— zur Cyanotypie 229.
— zum Färben von Pigmentbildern 437.
— s. auch Ferro- und Ferridcyankalium
Bombeébilder 144.
Borax im Goldbade 13. 115.
— für Harzpapier 161.
— im Chromatgummi 475.
— in Chromatgelatine 335.
— -Schellack-Firniss 161. 392.
Bromsilbergelatine-Bilder, Haltbarkeit 291.
Bromsilberpapier zum Copiren 5. 9. 27. 43.
— mit Entwicklung 163.
Brom-Chlorsilberpapier 7. 8. 28.
Broncestäubchen im Carton 153.
Büchsen zum Aufbewahren des Papieres 92.
Buchdruckclichés 500. 528.

Cabinetformat 134.
Cadmiumnitrat im Silberbade 81.
Cameébilder 144. 145.
Carbolsäure im Pigmentpapier 353.
Caseïn, Bilder auf 23. 29.
— zum Uebertragungspapier 393.
Carton, Einfluss auf die Haltbarkeit 153.
— Prüfung auf Fixirnatron 131.
— Zerschneiden des 135.
Celluloïd, Pigmentbilder auf 406. 448.
— Uebertragung auf 406. 425.
Centrifugal-Waschapparat 130.
— -Trockenapparat 531.
Cerat für Albuminbilder 14. 145.
— für Pigmentbilder 404.
Chalcotypie 528.
Charbon velours 460.
Chlorbarium s. Barium.
Chlorcalcium im Goldbade 114.
— im Harzpapiere 160.
— in Trockenbüchsen 93. 281.
Chlordampf-Einwirkung auf Silberbilder 22. 27.
Chlorwasser und Chromatgelatine 336. 400.
Chlorkalk und Chromatgelatine 336.
— zum Entwickeln v. Pigmentbildern 400.
Chloride, verschiedene im Copirprocesse 28.
— für Albuminpapier 69.
— Quantität derselben im Positivprocess 61.
Chlorsaures Kali im Platinpapier 277.
Chlorsilber-Papier 3. 43.
— — mit Silbernitrat-Ueberschuss 17. 28.
— — — Salzüberschuss 17. 25.
— Veränderung im Lichte 17. 20. 43.
— -Collodion 157.
— -Gelatine 156.
— mit Gallus- und Pyrogallus-Entwicklung 163. 164.
Chromalaun im Uebertragungspapier 388.
— und Gelatine 390. 429.
Chromatgelatine, Verhalten gegen Reagentien 327.
— -Gummi, Eiweiss etc. s. d.
Chrombad zum Sensibilisiren von Pigmentpapier 368.

Chrombad, Zersetzung 370.
— Zusatz zum 371.
Chromotypie 244.
Chromsaure Salze im Copirverfahren 177. 239. 243. 265.
— — f. Lichtempfindlichkeit 307. 324. 326.
— — für Lichtpausen 239. 243. 249. 253. 265.
— — gemischt mit Eisensalzen 199. 242. 247.
— — — mit Indigo 247. 307.
— — zum Tintencopirprocess 239.
— — auf Papier 307.
— — und Stärke 308.
— — — Gelatine 309.
— — — Albumin 310.
— — — Gummi 310. 314.
— — — Zucker 354.
— — — Glycerin 354.
— — welche zum Sensibilisiren von Pigmentpapier dienen 365.
— — Einwirkung auf den menschlichen Körper 371.
— — und Gelatine zum Vorpräpariren von Glasdiapositiven 430.
— — zum Abschwächen von Silberbildern 150.
Chromsaures Silber 243. 307.
Chrysotypie 191.
Citronensaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — -Ammoniak 180. 193. 221.
Citronensäure und Eisensalze 186. 196
— im Entwicklungspapier 164.
— — Silberbade 15. 79. 95.
— — Copirpapiere 38. 63. 69. 95
— für Dauerpapier 95.
Coaguliren von Albumin 59. 74
Cobaltnitrat im Silberbade 81.
Cobaltbäder, galvanische 524.
Collodion-Ueberzug der Silberbilder 147.
— -Emulsion s. Chlorsilber-Collodion.
— für Uebertragung im Pigmentprocess 315. 321. 422.
— für glänzende Pigmentbilder 405.
— als Unterlage f. Pigmentdiapositive 431.
— s. Ledercollodion.
Colophonium im Pigment-Uebertragungsprocess 389.
Coloriren von Pigmentbildern 454.
Combinationsdruck 109.
— s. Eincopiren.
Copalfirniss 136.
Copir-Atelier 99.
— -Rahmen 100.
— — für Lichtpausen 222. 225.
— — — Pigmentdruck 346.
Copiren im Sonnenlichte 102.
— — zerstreuten Lichte 102.
— hinter farbigem Glase 104.
— — weissem Papiere 104.
— mit verlaufendem Hintergrunde 105.
— von mehreren Negativen 109.
— mit Emulsionspapier 157.
— — Hervorrufung 162.
— auf Malerleinwand 166.
— von Pigmentpapier 384. 397.
— mit Photometer 385.
— ohne Photometer 385.
— direktes von Pigmentbildern 459.
Cuprotypie 245. 528.
Cyankalium zum Abschwächen von Silberbildern 14. 150.
— als Fixirer 10. 19. 24.
— zum Reinigen von Kupferplatten 507.
— und Chromatgelatine 335.
Cyanotypie 191. 226.
— praktische Durchführung 220.
— Schwärzung derselben 223.

Dämpfe, Hervorbringung von Bildern mittels 299.
Dauerpapier, gesilbertes 92. 94.
Dammarfirniss im Glanzwachs 146.
Dammarharz für glänzende Pigmentbilder 404.
— im Kautschukpapier 409.
Dextrin und Chromate 472.
— zum Aufkleben 138. 140.
Diapositiv-Pigmentpapier 352. 359. 428.
Diapositive mitels Pigmentdruck 427. 441.
— abgezogene 446.
— farbige 438. 456.
Directes Pigment-Copirverfahren 459.
Doppel-Uebertragungsprocess 323. 341. 408. 415.
— -Uebertragungspapier 414.
Drachenblut 360.
Dreifarben-Pigmentdruck 456.

Eau de Javelle 131.
Eincopiren von Wolken 110. 450. 475. 477.
— von Hintergrundpartien 451.
Eindampfen des Silberbades 79.
Einstaubbilder 177. 202. 253. 257. 264. 312.
— mit Eisensalzen 177. 202.
— — Chromsalzen 253.
Eisenalaun 189. 436.
Eisenbäder zum Verstählen von Kupferplatten 521.
Eisenchlorid, lichtempfindliche Gemische 184. 189. 196. 201. 202. 217. 485.
— als Aetzmittel f. Heliogravure 497. 514.
Eisenjodid 199.
Eisenvitriol z. Härten d. Pigmentbilder 402.
Eisensalze z. Färben d Pigmentbilder 436.
Eisenoxyd, citronensaures 179. 180. 186. 193. 195. 196. 199. 205. 221.
— oxalsaures 178. 180. 185. 189. 197. 276.
— schwefelsaures 235. 237.
— weinsaures 193. 199. 221.
— — Doppelsalze 179. 180. 193. 221.
Eiweiss, s. Albumin.
Elemiharz 146.
Elfenbein, Pigmentbilder auf 448.
Emailliren der Silberbilder 15. 146.
Emailpapier zum Copiren 58.
Emailbilder eingebrannte 177. 256. 486.
— mittels Pigmentverfahren 486.
— Imitation mittels Pigmentdruck 444.
Emailverfahren s. Kupfer-Emailverfahren.
Emaillirtes Eisenblech zum Uebertragungsprocess 425.
Empfindlichkeit, relative, vom Pigmentprocess 386.
Emulsionspapier 36. 157. 167.
Endosmose, Einfluss auf Blasenbildung 148.
Entwicklungscopien auf Silberpapier 152. 162.
Entwicklungspapier für Pigmentprocess 341. 408.
Entwickeln von Pigmentbildern 395. 424.
Erdwachs zum Poliren der Bilder 145.
Essigsäure im Albumin f. Silberprocess 69.
— im Positiv-Silberbade 80.
— im Fixirbade 9.
— und Chromatgelatine 336.
— beim Entwickeln von Pigmentbildern 400.
Essigsäure beim Entwickeln von Gelatinereliefs 490.
Essigsaures Natron im Goldbade 12. 115.
— — im Emulsionspapier 157.
Extra-rapid-Pigmentpapier 353.

Farbige Gläser im Copirprocess 26. 385.
— Pigmentbilder 438. 456.
Farbiges Licht, Wirkung auf Silbersalze 51.
Färben von Pigmentdiapositiven 434.
Farbstoffe für Pigmentpapier 351.
— im Albuminpapier 71.
Fehler im Copirprocess 147.
— — Pigmentprocess 533.
— — heliographischen Process 524.
Fensterbilder mit Pigmentprocess 441.
Ferridcyankalium, Lichtempfindlichkeit 189.
— auf Papier 192.
— lichtempfindliche Mischungen 189.
Ferridcyansilber 35.
Ferrocyankalium im Positivprocess 37.
— auf Papier 193. 194.
— zur Cyanotypie 229.
— zum Färben von Pigmentbildern 437.
Feuchtigkeit, Einfluss auf die Haltbarkeit gesilberter Papiere 15.
— — auf Lichtempfindlichkeit von Pigmentpapier 328. 340.
— — auf die Bilder 152.
Films für Pigmentverfahren 447.
Firnisse für Copien 146.
— für Arrow-root-Bilder 65.
Fischleim 353. 530.
Fixiren der Silbercopien, Geschichte 4. 5.
— — — mit Jodkalium 5.
— — — — Cyankalium 16. 122.
— — — — Fixirnatron 5. 122.
— — — — Ammoniak 7.
— — — — kohlens. Ammoniak 34.
— — — — unterschwefligs. Ammoniak 123.
— — — — Kochsalz 122.
— — — — Rhodansalzen 122.
— — — — Natriumsulfit 123.
Fixirbäder mit Zusatz von Essigsäure 9. 11.
— — — von Silbernitrat 9.
— — — — essigsaurem Ammoniak 9.
— — — — Alkalien 124.

Fixirbäder mit Zusatz von Alkohol etc. 124.
– Zersetzung von alten 123.
— gemischt mit Goldbädern 119.
Fixirnatron, Entfernung der letzten Spuren 131.
— Probe darauf 131. 132.
Fluorammonium im Positivprocess 7.
Flusssäure zur Herstellung von Bildern 65.
Formaldehyd 402.
Fortschreiten der Lichtwirkung bei Pigmentpapier 382.

Gallus-Eisen, Copirverfahren 234.
Gallussäure zum Tintenprocess 234.
— zum Entwickeln v. Silberpapieren S. 163.
— zum Färben v. Pigmentdiapositiven 442.
Galvanische Verstählung etc. 521.
Galvanoplastik, phot. 310.
Gelatine und chromsaure Salze 327.
— — — zur Anthrakotypie 257.
— Verhalten gegen Reagentien u. Licht 327.
— chromalaunhaltige 324.
— — im Uebertragungspapier 324. 388.
— Wahl für Pigmentverfahren 350.
— im Positivprocess 7. 18. 30. 64. 157.
— und Silbernitrat 18. 20.
— zum Aufkleben von Copien 138.
— im Silberbade 82.
— zur Vorpräparation von Platinotyppapier 272.
Gelatine-Emulsionspapier 157.
Gelatine-Harz-Papier f. Silbercopien 161.
— — — für Pigment-Uebertragung 389.
Gelatiniren von Papierbildern 65. 146.
Gelatine-Folien für Mezzotinto-Bilder 109.
Gerbsäure s. Tannin.
Geschichte des Pigmentverfahrens 307.
— der Autotypie 494.
— — Heliogravure 494.
— — Silbercopir-Verfahren 3.
— — Platinotypie 268.
Glanz von Pigmentbildern 404.
Glanzwachs s. Cerat
Glas, Pigmentbilder auf 321.
— als Unterlage für Doppelübertragung von Pigmentbildern 419.
— mattgeätztes, Doppelübertragung 419.
— Opal- für Pigmentprocess 419.
Glimmer im Pigmentverfahren 314. 447.
Glycerin im Silberbade 80. 82.
— im Platinpapier 290.
— — Pigmentpapier 352. 471.
— — Chrombade 371.
— in der Chromatphotographie 480.
Goldbromid 112.
Goldbäder mit Fixirnatron 112.
— mit Kreide 114.
— — Rhodanammonium 113. 117.
— — Borax 115.
— — phosphorsaurem Natron 115.
— — Soda 116.
— — Chlorkalk 116.
— — Magnesia 114.
— — Chlorcalcium 114.
— — essigsaurem Natron 115.
— — wolframsaurem Natron 118.
— — Kalkwasser 118.
— — citronensaurem Natron 118.
— — benzoësaurem Natron 118.
— — Kupfersalzen 119.
— — Uransalzen 119.
— saure 10. 112.
— neutrale 113.
— alkalische 11. 112.
— Geschichte 10.
— Einfluss auf Haltbarkeit der Bilder 150.
— für Gelatine-Emulsionspapier 158.
Goldchlorid 112.
— -Doppelsalze 14. 112.
Goldoxyd, unterschwefligsaures 112.
Goldsalze im Copirprocess 196.
— und Eisensalze 196.
Goldunterlage bei Pigmentbildern 442.
Gummi arabicum im Copirprocesse 28.
— — als Klebemittel 138.
— — und Chromate 309. 314. 472.
— — zu heliographischen Zwecken 501.
Gummi-Pigmentbilder 313. 459. 467. 473.
— — für Strich-Reproductionen 468.
— — — Halbtonbilder 469.

Haltbarkeit der Copien 150. 537.
Haltbares gesilbertes Papier 16. 64.
Harzpapier zum Silbercopir-Process 160.
— — Uebertragungs-Pigmentprocess 392. 414.
Harzstaub für Heliogravure 507.
Heiss-Satinirmaschine 143.

Heliogravure, verschiedene Methoden 492. 532.
— in Kupfer 494.
— — Stahl 309. 494.
— — Halbtönen 492. 500.
— für Lichtdruckclichés 500.
— Pigmentpapier für 352. 360.
— mittels Dämpfen 301.
Honig in d. Chromatphotographie 254. 474.
Holz, Pigmentbilder auf 448.
Hydrotypie 438.

Imperialformat 134.
Joddämpfe, Uebertragung von Zeichnungen mit 299.
Jodsilber im Positivprocess 28. 43.
— -papier mit Entwickelung 165.
Iridiumsalze 112. 299.

Kali, Verhalten gegen Chromatgelatine 334.
Kaliumbichromat und Gelatine 326. 337.
— Verwendung im Pigmentdruck 338. 365.
— auf Papier 238. 307.
Kaliummonochromat 367.
Kaliumplatinchlorür s. Platin.
Kampfer im Silberbade 82.
Kaolin zum Reinigen von Silberbädern 78
Kautschuk als Papierüberzug für Silbercopien 58.
— als Papierüberzug für Uebertragungs-Pigmentprocess 317. 322.
— als Glaspräparation für Pigmentdiapositive 432.
Keramisches Pigmentpapier 487.
Klammern zum Aufhängen des Papieres 90.
Kleister 62.
Kochsalz als Fixirmittel 4.
— gegen Blasenbildung von Albuminpapier 149.
— und Chromatgelatine 335.
Kohleverfahren = Pigmentverfahren.
Kohlensaures Natron im Fixirer 124.
— — zum Aufbewahren von gesilbertem Papiere 92.
— — im Goldbade 116.
— — — Chrombade 367.
— — — Entwicklungswasser bei Pigmentdruck 400.
— Ammoniak zum Räuchern 98.
Kohlensaures Ammoniak als Fixirer 34.
— — im Chrombade 368.
Kölnerleim 531.
Kreide-Goldbad 10. 11. 114.
Kupfer-Emailprocess 530.
Kupfersalze im Silberbade 81.
— zum Copirverfahren 215.
— — Färben von Pigmentdiapositiven 437.
Kupferchlorid = Aetze f. Heliogravure 514.
Kupferplatten für Heliogravure 506.
— Stauben 507.
— Verstählen 521.

Lavendelöl im Glanzwachs 145.
Ledercollodion für Pigmentverfahren 446.
Leimung von Papier s. Papier.
Leim s. Gelatine.
Leinöl, Lichtempfindlichkeit 314.
Leinwand, Silbercopien auf 166.
— Pigmentbilder auf 453.
Leinsamenschleim 473.
Lichtdruck 310.
Lichtempfindlichkeit v. Pigmentpapier 328.
— von Chromatgelatine 328.
— — Silberverbindungen 24. 39.
— — Eisen und Uransalzen 179. 192. 213.
— — Kupfersalzen 215.
— — Quecksilbersalzen 218.
Lichtpausverfahren 6. 178.
— mittels Cyanotypie 220. 228.
— — Pellet's Process 228.
— — Tintencopir-Process 235. 239.
— — Chromverbindungen 243.
— — Anilindruck 248.
— — Einstaubverfahren 253.
— — Anthrakotypie 257.
— — Negrographie 265.
Literatur über Copirverfahren 168.
Lubricator 144.

Malerleinwand, Bilder darauf 166. 453.
Manuscripte copiren 4.
Maranta-Stärke 62.
Masern im Albuminpapier 74.
Mastix für Harzpapier 160.
— für Heliogravure-Staubkorn 507.
Medaillonbilder 145.
Mezzotint-Bilder 108
Mignonformat 133.
Milchserum für photographische Bilder 8.

Milchzucker im Positivprocess 34.
Molken im Positivprocess 29.
Muschelformat 134.

Nachätzen von Heliogravureplatten 520.
Nachwirkung der Lichtwirkung bei Pigmentpapier 383.
Naphtylamin zu Lichtpausen 249.
Natriumbichromat im Pigmentverfahren 338. 365.
Natron, citronensaures, im Goldbade 11.
— doppeltkohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 11. 92.
— kohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 16. 92.
— — zum Entwickeln von Pigmentbildern 400.
— — im Goldbad 11. 116.
— — im Silberbade 77.
— — im Chrombade 367.
— phosphorsaures, im Goldbade 12. 115.
— — zum Reinigen vom Silberbade 79.
— — im Harzpapier 161.
— essigsaures, im Goldbad 12. 115.
— — im Emulsionspapier 157.
Natronsalze, Verhalten gegen Chromatgelatine 334.
Negative, Herstellung von Duplicat-, mittels Pigmentdruck 445.
— — — — mittels Einstaubverfahren 255.
Negrographie 264.
Nitrate s. salpetersaure Salze.
Nitrite s. salpetrigsaure Salze.
Nitroprussidnatrium 189.
Nitroglucose 164.

Oblongformat 134.
Ochsengalle beim Emailliren 15.
— beim Pigmentverfahren 373.
Opalglas im Pigmentverfahren 419. 421. 442.
— zur Doppelübertragung 419. 421.
Ovalbilder 104.
Oxalsaure Salze im Positivprocess 37.
Oxalsäure für Dauerpapier 95.
— und Eisensalze 185. 221.
Oxalsaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
— — Doppelsalze 180.
— — zur Photolithographie 205.
Oxalsaures Eisenoxyd zu Lichtpausen 197. 221.
— Kali oder Natron für Platinotypie 283. 287.
— Silber, Lichtempfindlichkeit 37. 47.

Palladiumsalze 268.
Paneelformat 134.
Papier für photographische Copien 54.
— -Leimung 28. 29. 56.
— pergamentisirtes, für Copien 58.
— de Saxe 57.
— Steinbach- 57.
— Rives- 57.
— -Ueberzug mit Albumin 71.
— doppelseitig albuminirtes 74.
— -Zerschneiden 134. 137.
— -Auswaschen 125.
— rauhes, für Pigmentdruck 442. 452.
— für einfache Pigmentübertragung 387. 406.
— für doppelte Pigmentübertragung 408. 414.
Pergamentisiren der Copien 58.
Phosphordämpfe auf Zeichnungen 299.
Phosphorsäure im Anilindruck 249.
Phosphorsaures Natron s. Natron.
— Silber s. Silber.
Photanthrakographie 257.
Photometer für Pigmentdruck 343.
Photo-Lithographie mit Eisensalzen 205.
— — — Chromsalzen 310.
— -Zinkographie 310.
— -galvanographie 310. 360. 402. 489.
— -glyphie 498.
— -glyptie 490.
— -gravure 494.
Pigmentdruck 307.
— mit Eisensalzen 205.
Pigmentpapier, Fabrikation 350.
— Belichtung von der Rückseite 314.
— verschiedenfarbiges 356.
— Röthel- 358.
— weisses 359. 441.
— für Diapositive 352. 359.
— — Heliogravure 352. 360.
— mit inactinischer Unterlage 361.
— — doppelter Schicht 361.
— — ungefärbten Schichten 362.

Pigmentpapier-Aufbewahrung 364. 380.
— -Entwicklung 395.
— -Staubverfahren 467.
Plaque-Bilder 145.
Platinsalze zum Tonen von Silberbildern 111.
Platinchlorür 274.
— -Kalium 274.
Platinchlorid 269.
— als Aetze für Stahl 496.
Platinotypie mit Hervorrufung 268.
— ohne Hervorrufung 268.
— indirecte 300.
— -Veränderungen 291.
Platinrückstände 294.
Porzellan, Uebertragung von Pigmentbildern auf 343.
Positiv-Silberbad 76. 78.
Presse für Papierbilder 137.
— zum Satiniren s. Satinirmaschine.
Promenadenformat 134.
Projectionsbilder mittels Pigmentverfahren 438.
— gefärbte 438. 457.
Pyrogallol im Tintencopir-Process 234.
— zum Färben von Pigmentdiapositiven 435. 437.

Quecksilber, Verhalten d. Copien gegen 20.
— heliographischer Process mittels 499.
— -dämpfe zum Uebertragen von Zeichnungen 300.
— -salze, Lichtempfindlichkeit 187.
— — Copirverfahren mit 219. 300.
— — im Platinverfahren 268. 289.
Quecksilberchlorid zur Wiederherstellung vergilbter Copien 154.
— im Entwicklungspapier 164.
Quellbarkeit von Chromgelatine 309. 310. 489.
Quellreliefs mittels Gelatine 489.
— s. auch Relief.
Quetscher für Pigmentverfahren 342.

Räuchern gesilberter Papiere mit Ammoniak 18. 97.
Rasterverfahren, Geschichte 309. 497. 530.
Retouche von Pigmentbildern 403. 466.
— von Heliogravuren 520.
Reliefs mittels Chromatgelatine 489.
— Abformung galvanoplastischer 489.
— — mit Gyps 489.
— s. Photogalvanographie.
Rhodanammonium zum Fixiren 122.
— im Goldbade 14. 112.
— beim Titriren 87.
— und Eisensalze 298.
— — Chromatgelatine 337.
Rhodiumsalze zum Tonen 112.

Salpeter im Silberbade 81.
Salpetersäure im Silberbade 17. 79.
— -Einwirkung auf Silberbilder 20. 22.
— zum Tonen 10.
Salpetersaure Salze im Silberbade 80.
Salpetrigsaures Kali für Dauerpapier 94.
Salzpapier zum Copiren 60.
Salzsäure zur Erzeugung von Chlorsilber 27. 61.
— zu Dauerpapier 96.
— — Aether 6.
Salzung von Papier 61.
— von Albumin 70.
Sammet-Kohleverfahren 461.
Säuren u. unlösliche Chromatgelatine 334.
— zum Entwickeln von Pigmentpapier 400.
Satiniren der Bilder 140.
— des Papieres 73.
Satinirmaschinen 140.
Schellack für Harzpapier 161.
— für Uebertragungspapier 323. 324. 389. 392.
— -Borax 392. 413.
Schwefelammonium, Einwirkung auf Silbercopien 21.
Schwefelcyan s. Rhodan.
Schwefeltonung der Bilder 9 111.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Bilder 20. 153.
Schwefelung der Bilder 153.
Schwefeldampf, Uebertragung von Bildern 298.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Platinbilder 291.
Schwefelcyankalium und Eisensalze 298.
Seesalz 60. 63.
Seide, Pigmentbilder auf 442.
Seife im Pigmentpapier 353.

Sel d'or 10.
Sensibilisatoren beim Copirprocess 17.
Sensibilisiren s. Silberbad, Chrombad etc.
Silberalbuminat 18. 20. 30. 44.
Silber, als Unterlage für Pigmentbilder 442.
— salpetersaures auf Papier 3. 6. 17. 24 31. 44.
— citronensaures 7. 25. 35. 47.
— phosphorsaures 6. 25. 34.
— oxalsaures 37. 47.
— verschiedene andere Salze im Copirverfahren 33—47.
Silberbad für positive Copien 76. 78.
— für Albuminpapier 88.
— — Arrow-root-Papier 64.
— sparsames 80.
— Wiederherstellung 78.
Silberoxydammoniak, salpetersaures 7. 32.
Silbersubchlorid, Zersetzung durch Fixirnatron 19.
— Entstehung beim Belichten 17
Silbersuboxyd 20.
Soda s. Natron, kohlensaures.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Eisenverbindungen 218. 237.
— — auf Silberverbindungen 6. 51.
Stärkekleister 138.
— -papier 9. 18. 62.
Stahlmesser z. Schneiden von Carton 135
Stahlätzung, heliographische 494.
Stannotypie 493.
Staub-Pigmentverfahren 467.
Staubkorn für Heliogravure 498. 499. 502. 507.
Staubkasten 507.
Stearin für Entwicklungs-Pigmentpapier 412.
Steinbach-Papier 57.
Stereotypie, photographische 310.
Support, flexible temporary 324.

Tannin zum Tintenprocess 235.
— zum Gerben von Pigmentbildern 402.
— — Färben von Pigment-Diapositiv 435.
Tapioka-Stärke 9. 63.
Temperatur beim Trocknen von Albuminpapier 73.
— beim Tonen 121.
— — Fixiren 123.
Temperatur des Chrombades im Pigmentverfahren 370.
— Einfluss auf Pigmentprocess 386.
— — beim Entwickeln von Pigmentbildern 398.
— bei heliographischer Aetzung 519.
Temporary support 416.
Terpentinöl im Glanzwachs 14. 146.
— im Wachs für Pigmentübertragung 412.
Thonerde, schwefelsaure 391.
Tinctur zum Heisssatiniren 144.
Tintencopir-Process 234. 239.
Titriren der Silberbäder 85.
Tonen s. Goldbad.
Tonbad s. Goldbad.
Ton- und Fixirbad, gemischt 119.
Tonen nach dem Fixiren 119.
Trimmer 136.
Traganth gegen Chromate 477.
Transportpapier für Uebertragungsprocess 414.
Transparentbilder s. Diapositive.
Transparency-Pigmentpapier 428.
Trocknen des Pigmentpapieres 375.
— des Albuminpapieres 72.
— der Copien 131.
Tusche, chinesische 317. 357.

Ueberchlorsäure im Silberbade 35. 80.
Uebermangansaures Kali zum Reinigen von Silberbad 79.
— zum Verstärken von Diapositiven 362. 435.
Uebertragungsprocess f. Pigmentverfahren 315. 317. 387. 408.
— mittels Kautschuk 322. 409.
— — Schellackpapier 323.
— — Gelatine-Harzpapier 411.
— — unlöslicher Gelatine 323.
— — doppelter 323. 341. 408.
— — einfacher 340. 387.
— — auf Papier 406. 408.
— — — Glas, Ebonit, Celluloïd, Metall, Holz etc. 406. 448.
— -papier 341. 388.
Unterschwefligs. Natron s. Fixirnatron.
Uran, salpetersaures 181. 208.
Urancollodion 210.
Uransalze, Lichtempfindlichkeit 181. 207.

Uransalze, Copirverfahren 206. 210.
— und Eisensalze 234.

Vanadinsäure beim Anilindruck 251.
Ventilatoren zum Trocknen von Pigmentpapier 377.
Verblassen der Bilder 151.
Verbrauch an Silber im Copirprocess 83.
— an Gold 113.
— — Fixirnatron 123.
— — Albumin 67.
Vergilben der Copien 23. 151.
Vergolden s. Goldbad.
Vergrössern mittels Pigmentverfahrens 426. 454.
Verstählen von heliographischen Kupferplatten 521.
Verstärken von Pigmentdiapositiven 434.
Verziehen der Papierbilder 154.
Vignettenbilder 104.
— -masken 108.
Visitformat 133.

Wachs z. Poliren d. Silbercopien 14. 145.
— zum Glänzen der Pigmentbilder 404.
— für Entwicklungspapier im Pigmentprocess 412.
— für Glasplatten zum Doppel-Uebertragungs-Pigmentprocess 420.
Waschen gesilberter Papiere 16. 25. 94.
— der Copien vor dem Vergolden 120.
— — — nach dem Fixiren 125.
Waschapparate für Papierbilder 125.
Wasserzeichen im Papier 489.
Weihrauch im Harzpapier 160.
Weinsäure im Goldbade 12.
— im Silberbade 95.
— und Eisenchlorid 202.
— im Tintencopir-Process 234.
Whatmanpapier, Pigmentbilder darauf 452.
Weinsaures Eisenoxyd 193. 194. 221.
Weinsaure Salze im Copirprocess 34. 36. 63.
Wiederherstellung alter Silberbäder 78.
— vergilbter Copien 155.
Wolken, Eincopiren 450.
Wothlytypie 191.
Woodburydruck 490.

Zauberphotographie mit Eisensalzen 193.
Zeichenpapier, Pigmentbilder auf 452.
Zink zum Pigment-Uebertragungsprocess 425.
Zucker im Pigmentprocess 354. 467.
— im Silberbade 80. 82.
— und Chromate 354. 481.
— im Chrombade 371.
— — heliographischen Process 500.
Zusammensetzung der Silbercopien 19. 21. 22.
— der Goldsalze 112.
— — Silberbäder 84.
Zuschneiden der Cartons 135.
— der Abdrücke 136.
Zusätze zum Silberbade 79.
— zum Chrombade für Pigmentpapier 369. 371.

Druckfehler-Berichtigung.

Auf Seite 347, Fussnote, soll es heissen: „Monckhoven“ statt: Monckboren.

Auf Seite 443 ist aus Versehen das englische Gewicht stehen geblieben. Es soll Zeile 19 von oben heissen: „A. Uebertragungslösung für Opalbilder. — Man stelle eine Lösung von 480 Theilen Nelson-Gelatine in 9600 Theilen Wasser her .... löse man 20 Theile Chromalaun in 480 Theilen warmen Wassers auf“ ...

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln.

Fünfzehntes Heft.
(Vierten Bandes viertes Heft.)

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

Die

Photographischen Copirverfahren

mittels

Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.

Von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**
Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Nebst einem Gesammt-Titel, Inhalts-Verzeichniss und Sachregister zu Band IV des Ausführlichen Handbuches der Photographie.

Mit 3 Holzschnitten.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt des fünfzehnten Heftes.

Die photographischen Copirverfahren mittels Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.

Dreiundsiebzigstes Capitel.

Seite

Copirverfahren mittels Mangansalzen 539
Copirverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd. S. 539. — Copirverfahren mit organischen Manganoxydsalzen. S. 542. — Specielles Verfahren mit milchsaurem Manganoxyd. S. 545. — Wirkung von Entwicklern auf Manganbilder. S. 546. — Wirkung des Sonnenspectrums auf lichtempfindliches Manganpapier. S. 549.

Vierundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mittels Cobaltsalzen 550
Sichtbarmachen (Entwickeln) der Cobaltbilder mit Ferridcyankalium. S. 551. — Entwickeln der Cobaltbilder mit organischen Substanzen. S. 551. — Versuche mit anderen Cobaltsalzen. S. 552.

Fünfundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Ceriumsalzen 555

Sechsundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Vanadium- und Molybdänsalzen 557

Siebenundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mit Blei- und Zinnsalzen 559
Copirverfahren mit Bleisalzen. S. 559. — Copirverfahren mit Zinnsalzen. S. 559.

Achtundsiebzigstes Capitel.

Copirverfahren mittels Diazoverbindungen 561
Das Feer'sche Verfahren. S. 562. — Der Primulin-Process. S. 563. — Dr. Andresen's Diazotyp-Process. S. 565.

Neunundsiebzigstes Capitel.

Die Lichtempfindlichkeit des reinen Papieres 567

Achtzigstes Capitel.

Seite

Uebertragung von Zeichnungen u. s. w. mittels Jod-, Schwefel-, Phosphor-, Quecksilber- und anderen Dämpfen 569

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. — Atmographie. — Mercurographie. S. 572.

Einundachtzigstes Capitel.

Photographische Methoden mittels Asphalt 576

Chemische Zusammensetzung der Asphalte. S. 577. — Allgemeine Bemerkungen über die Verwendung des Asphaltes in der Photographie. S. 582. — Aeltere Versuche über Verwendung des Asphaltes zur Herstellung photographischer Clichés. S. 583. — Neuere photographische Aetzmethoden für Metall mittels Asphalt. S. 593. — Reinigung des Asphaltes durch Isolirung seiner lichtempfindlichen Bestandtheile. Neuere Asphaltverfahren S. 594. — Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes durch Einwirkung von Schwefel (sulfurirter Asphalt). S. 598. — Photozinkotypie mittels des Asphalt-Verfahrens. S. 606. — Photolithographie mittels des Asphalt-Verfahrens. S. 606. — Photographische Asphaltprocesse unter Mitwirkung galvanischer Verfahren. S. 622. — Umdruckverfahren von Asphaltbildern S. 622. — Heliographische Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein. Heliographische Damascirung. S. 623. — Autoren-Register. S. 627. — Sach-Register. S. 633.

Schlusswort zum „Ausführlichen Handbuch der Photographie“ . . 648

DREIUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MITTELS MANGANSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit der Mangansalze ist seit 1815 bekannt (s. dieses „Handbuch“ Bd. I, Abth. I, S. 85 nnd 93). Man weiss schon lange Zeit, dass schwefelsaures Manganoxyd (Schweigger, a. a. O.) und das oxalsaure Salz (Döbereiner, a. a. O.) durch Lichtwirkung Sauerstoff verlieren und in sauerstoffärmere Oxydulsalze übergehen; ferner, dass mangansaures Kali[1]), sowie eine Lösung von Mangansuperoxyd in Cyankalium[2]) lichtempfindlich sind. A. und L. Lumière stellten später fest[3]), dass alle mangansauren und übermangansauren Salze sich im Lichte mehr oder weniger verändern; jedoch lassen sich diese Präparate weder auf Collodion u. s. w. zu photographischen Schichten verarbeiten, weil sie auch im Finstern viel zu sehr auf organische Substanzen wirken und deshalb reine Lichtwirkungen nicht zu erzielen sind. Wohl aber sind die Manganoxydsalze geeignet, zur photographischen Bilderzeugung verwendet zu werden, und zwar besonders das phosphorsaure Manganoxyd; weniger brauchbar sind: schwefelsaures, arsensaures, essigsaures Manganoxyd, die Doppelsalze: schwefelsaures Manganoxyd-Eisenoxyd, schwefligsaure Manganoxyd-Thonerde, Manganfluorür.

I. Copirverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd.

Das phosphorsaure Manganoxyd wird nach A. und L. Lumière (a. a. O.) gewonnen durch Behandlung des Mangansuperoxyds mit concentrirter Phosphorsäure im Ueberschuss. Man erhält dadurch eine syrupartige Flüssigkeit von dunkler amethist-violetter Farbe, welche bei der Abkühlung fest wird und sich im Wasser mit rubinrother Farbe löst. Gegen 250 Grad erhitzt, verliert das Mangansuperoxyd einen Theil

1) Von Monckhoven, Traité de phot. 5. Aufl. S. 323.
2) Fabre, Traité encyclopedique de phot. Bd. 3. S. 184.
3) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 40.

seines Sauerstoffes und verwandelt sich in Manganoxyd, welches sich mit der Phosphorsäure verbindet. Schneller und regelmässiger vollzieht sich die Reaction mit Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe wird erhalten, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von Chlorkalk im Ueberschusse fällt. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorsäure von 60 Grad Bé. erhitzt. Wenn die Mischung violette Färbung angenommen hat, hört man mit Erhitzen auf, lässt die Masse sich vollständig abkühlen und löst sie dann in destillirtem Wasser auf. Bringt man sie vor der Abkühlung mit Wasser zusammen, so erfolgt theilweise Zersetzung und die Bildung eines grauvioletten Körpers.

Das phosphorsaure Manganoxyd ist in kaltem Wasser löslich und zersetzt sich selbst bei einem starken Ueberschusse dieser Lösungsflüssigkeit nicht. Jedoch entfärbt sich die Lösung, wenn man sie lange stehen lässt oder wenn man sie erhitzt, und setzt dann die oben erwähnte grauviolette Substanz ab. Es fällt dies Salz Gelatine wie alle Mangansalze und andere Metallsalze es thun. Reductionssubstanzen entfärben das phosphorsaure Manganoxyd, indem sie dasselbe in das Oxydulsalz überführen oder das Mangansuperoxyd ausfällen. Kali und die übrigen Alkalien wirken in derselben Weise. Die stark oxydirenden Eigenschaften der Manganoxydsalze ermöglichen es, eine grosse Anzahl organischer Stoffe in Farbstoffe zu verwandeln. In dieser Weise wirken sie auf die Leukobasen, Monamine, Diamine, Amidophenole, die Homologen dieser Substanzen u. A. ein. Da diese Reagentien durch Oxydation unlösliche Farbstoffe ergeben, welche sich in dem Masse, wie sie sich bilden, auf dem Substrate der lichtempfindlichen Substanz an dem Punkte niederschlagen, wo diese letztere nicht reducirt ist, die durch das Licht reducirten Theile jedoch keinen farbigen Niederschlag ergeben, so kann man auf diese Weise photographische Bilder erzeugen. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei darauf hingewiesen, dass die Anilinsalze, so Chloranilin, Anilinschwefelsäure u. s. w. in Anilinschwarz übergehen, nachdem sie die Zwischenproducte Emeraldin und Azurit geliefert haben.

Die Gebrüder Lumière haben diese Eigenschaften in dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren ausgenutzt, und es gelang ihnen, Bilder von grosser Mannigfaltigkeit der Farben zu erzielen.

Lässt man ein Blatt gelatinirtes Papier einige Augenblicke auf einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd, die in der oben angegebenen Weise hergestellt ist, schwimmen, so nimmt die Gelatineschicht eine tiefrothe Färbung an, welche sie beibehält, wenn

das Papier im Dunkeln getrocknet wird. Wird dieses Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bleicht es in Folge der Reduction des Manganoxydsalzes zu Oxydulsalz, aber unter diesen Verhältnissen ist die Substanz sehr schwach lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit wird dadurch erhöht, dass der Lösung des phosphorsauren Salzes gewisse reducirende Substanzen, z. B. organische Säuren zugesetzt werden. Die besten Resultate ergab Weinsteinsäure im Verhältniss von 1 g auf 100 g der Lösung des Manganoxydsalzes. Die Lichtempfindlichkeit steigert sich mit dem grösseren Weinsteinsäurezusatz bis zu dem erwähnten Betrage.

Wird das Papier ohne diesen reducirenden Stoff präparirt, so liefert es erst nach 48 Stunden Exposition am Sonnenlichte ein gehörig dunkles Bild; der Zusatz von 1proc. Weinsteinsäure ermöglicht es dagegen, die Expositionsdauer auf 2 Stunden abzukürzen. Ein höherer Procentsatz Weinsteinsäure scheint dagegen keinen merklichen Einfluss auf die Zunahme der Lichtempfindlichkeit zu haben.

Wird solches Papier unter einem Positive der Belichtung ausgesetzt, so liefert es wieder ein Positiv; es entfärbt sich an den Stellen, welche den durchsichtigen des Originals entsprechen, während unter den undurchsichtigen Stellen des letzteren das Manganoxydsalz unverändert bleibt. Wenn die Tiefen gehörig entfärbt sind, erhält man ein röthliches Bild auf weissem Grunde. Es empfiehlt sich dann das Bild mittels eines Reagens zu behandeln, welches dasselbe zugleich fixirt und verstärkt.

Von den Stoffen, welche nach Lumière's Untersuchungen am besten diesen Bedingungen zu entsprechen scheinen, sei in erster Linie das Chlorhydrat des Paramidophenols erwähnt, welches sich unter dem Einflusse des Manganoxydsalzes oxydirt und eine unlösliche braune Substanz liefert. Trägt man das Bild in eine 5procentige Lösung dieses Chlorhydrats, so wird es innerhalb weniger Secunden entwickelt und fixirt; man braucht es dann nur tüchtig abzuwaschen.

Dieses Verfahren hat jedoch verschiedene Schwierigkeiten aufzuweisen:

1. Das phosphorsaure Manganoxyd lässt sich nur in sehr saurer Lösung anwenden. Versucht man die Lösung zu neutralisiren, so fällt eine bisher noch nicht erforschte Substanz aus. Der Ueberschuss an Phosphorsäure verhindert so das vollständige Trocknen des Papiers.

2. Diese dauernde Feuchtigkeit der lichtempfindlichen Substanz befördert die Reduction im Dunkeln; man kann die Substanz deshalb nur einige Tage aufbewahren.

3. Trotz der Versuche, die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen, bedarf es doch einer Exposition von mindestens zwei Stunden bei vollem Sonnenlichte, um gute Bilder zu erzielen. Aus dem vorstehend Gesagten ziehen wir den Schluss, dass keins der bisher hergestellten Manganoxydsalze zur Photographie verwendbar erscheint.

A. und L. Lumière dehnten ihre Untersuchungen nach einer anderen Richtung hin aus, indem sie versuchten, stärker lichtempfindliche Substanzen als das phosphorsaure Salz zu erhalten, und es ist ihnen auch gelungen, neue Manganoxydsalze darzustellen, welchen die oben angeführten Nachtheile nicht mehr anhaften. Die grosse Lichtempfindlichkeit dieser Stoffe, die Mannigfaltigkeit der Farben, welche die mit ihnen erzielten Bilder aufweisen, die Leichtigkeit der Handhabung des Verfahrens und die niedrigen Kosten desselben machen diese photographischen Verfahren überaus interessant.

II. Copirverfahren mit organischen Manganoxydsalzen.

Frémy hat bei seinen Arbeiten über die durch Mangansuperoxyd gebildeten Salze auf ein Verfahren zur Darstellung eines schwefelsauren Manganoxyds, nämlich durch Behandlung übermangansauren Kalis mit Schwefelsäure, hingewiesen.[1]) Indem A. und L. Lumière diesen Gedanken wieder aufnahmen, stellten sie Untersuchungen über die Einwirkung der Säuren auf das übermangansaure Kali an, welche zu folgenden Resultaten führten:

1. Setzt man einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach und nach eine organische Säure zu, so lange bis die Entfärbung der ersteren Lösung eingetreten ist, so fällt eine schwarze Substanz aus, deren Zusammensetzung bisher noch nicht ausreichend sicher bestimmt wurde, die jedoch ein Manganoxyd zu sein scheint.

2. Wird dieser Körper sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, so löst er sich in organischen Säuren unter Bildung von dunkelbraunen oder rothen Lösungen auf, welche alle Eigenschaften der Manganoxydsalze in sich tragen.

3. Wird, ohne dass man ein Auswaschen des schwarzen Oxydniederschlages vornimmt, der Lösung noch weitere Säure zugesetzt, so löst sich dieser Niederschlag wieder auf unter Bildung einer farbigen Flüssigkeit, welche hinsichtlich der photographischen Anwendung dieselben Eigenschaften wie die aus dem, wie oben angegeben, isolirten Oxyde dargestellten Salze aufweist.

---

1) Comptes rendus 1876, p. 175 u. 1231.

4. Werden diesen Lösungen reducirende Substanzen zugesetzt, so tritt unter dem Einflusse von Wärme oder Licht rasch eine Entfärbung ein.

5. Die übrigen alkalischen übermangansauren Salze wie auch die mangansauren zeigen dieselben Reactionen. Wahrscheinlich entstehen hierbei Manganoxydsalze. Im Folgenden sollen die photographischen Eigenschaften dieser Lösungen einer Betrachtung unterzogen werden.

A. Oxalsäure.

Behandelt man 6 g übermangansaures Kali in 50 g Wasser, mit einer 8procentigen Oxalsäure-Lösung, so beobachtet man, dass die Flüssigkeit zuerst braun wird, darauf jedoch sich allmählich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages entfärbt. Während dieser ganzen Reaction wird Kohlensäure frei; die Entfärbung wird vollständig erreicht durch Zusatz von etwa 6 g Oxalsäure. In überschüssiger Oxalsäure löst der Niederschlag sich wieder auf und zwar wird die Auflösung vollständig erreicht, wenn man etwa 10 g organische Säure zugesetzt hat. Die Flüssigkeit erscheint dunkelroth, ist sehr wenig haltbar und reducirt sich unter Entfärbung sehr rasch, selbst im Dunkeln.

Wenn man sofort nach der Darstellung dieser rothen Lösung (wahrscheinlich von oxalsaurem Manganoxyd) mit dieser lichtempfindlichen Flüssigkeit ein Gelatinepapier imprägnirt, so wird das Mangansalz während des Trocknens des Papiers zwar ein wenig reducirt, aber nach beendigtem Trocknen zeigt es doch noch sehr deutlich eine rothe Färbung, welche es mehrere Tage lang beibehalten kann.

Solches Papier ist sehr lichtempfindlich, einige Secunden Exposition am Sonnenlichte genügen, es vollständig zu entfärben.

Wir haben hier das lichtempfindlichste aller Manganoxydsalze, welches bisher dargestellt werden konnte, vor uns: bedauerlich ist jedoch, dass andere Eigenschaften, welche es besitzt, seine practische Verwendung unmöglich machen. Es ist diese Substanz in Wasser nämlich wenig löslich, so dass man die Lösung nicht concentrirt herstellen kann, das Papier zu wenig von dem lichtempfindlichen Stoffe in sich aufnimmt und daher die Bilder, welche erzielt werden, zu schwach sind. Ausserdem hält sich die Substanz nicht länger als einige Tage.

B. Citronensäure.

Verfährt man in derselben Weise wie oben, indem man jedoch statt der Oxalsäure Citronensäure mit übermangansaurem Kali zusammenbringt, so erhält man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, deren Beständigkeit

relativ gross ist, jedoch haben die Versuche, mit dieser Substanz photographische Bilder herzustellen, auch nicht zu Erfolgen geführt wegen der geringen Lichtempfindlichkeit, welche das mit dieser Flüssigkeit imprägnirte Papier aufweist.

C. Weinsteinsäure.

Man erhält eine braune Lösung von Manganoxyd in Weinsteinsäure, indem man von dieser Säure einer gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali so viel zusetzt, dass der schwarze Niederschlag, welcher sich bei Beginn der Reaction bildet, wieder vollständig löst. Papier, das mit dieser Lösung imprägnirt ist, ist viel lichtempfindlicher als solches, das mit der durch Citronensäure erhaltenen Flüssigkeit behandelt ist.

Bringt man umgekehrt in Weinsteinsäure Crystalle oder eine Lösung von übermangansaurem Kali, so vollzieht sich die Reaction in Gegenwart einer sehr stark reducirenden Säure; dabei erwärmt sich die Mischung etwas, das Manganoxydsalz wird theilweise reducirt und die Lösung entfärbt sich merklich. Aus dieser unvollkommen entfärbten Flüssigkeit setzen sich, wenn man sie im Dunkeln lässt, zuerst weisse Crystalle des im Wasser wenig löslichen weinsteinsauren Kali ab, danach braune fast unlösliche Crystalle, deren Zusammensetzung bisher noch nicht bestimmt wurde.

D. Milchsäure.

Diese Säure liefert nach Lumière hinsichtlich der Haltbarkeit des präparirten lichtempfindlichen Papiers die besten Resultate.

Man erhält die lichtempfindliche Flüssigkeit, indem man 3 g übermangansaures Kali mit 6 ccm Milchsäure (spec. Gewicht 1,225) behandelt, wobei man darauf zu achten hat, dass das Gefäss, in welchem die beiden Stoffe zusammengebracht werden, kalt gehalten wird. Ein Zusatz an Milchsäure im Ueberschuss scheint weder die Lichtempfindlichkeit noch die Farbe des entwickelten Bildes merklich zu beeinflussen, doch bringt er den Nachtheil, dass das Papier nicht vollständig trocken wird, und die Feuchtigkeit, welche an dem Papiere haften bleibt, die Veränderung beschleunigt.[1])

Die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxydpapieres kann durch gewisse Zusätze gesteigert werden. (Lumière, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 198.) Z. B. durch Zusatze von Weinsteinsäure,

1) Dass Feuchtigkeit die Hauptursache der Selbstzersetzung der milchsauren Manganpapiere ist, bewiesen A. und L. Lumière später durch besondere Untersuchungen (Eder's Jahrb. f. Phot. 1894. S. 198).

Glukose, ameisensaure Alkalisalze, die Hypophosphite der weinsteinsauren Salze, Seignette-Salz, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, chlorsaures Kali, schwefligsaures Ammoniak, oxalsaure und essigsaure Salze, salpetersaures Eisenoxyd, saures salpetersaures Wismuth, salpetersaures Uran. (Das wirksamste Präparat ist zuerst erwähnt und steigert die Empfindlichkeit auf das Zehnfache, die letztgenannten aber nur auf doppelte). Chromate vermindern die Lichtempfindlichkeit, Phosphate, Phosphite, Arsenite, Molybdate, Wolfromate sind ohne Einfluss. — Geht man die Reihe der Körper durch, welche die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxyds erhöhen, so überrascht die Thatsache, dass sich in eben den wirksamen Substanzen sowohl reducirende wie oxydirende Substanzen befinden, welche bei entgegengesetzten Eigenschaften dennoch die gleiche Wirkung äussern. Diese paradox erscheinende Wirkung ist noch nicht aufgeklärt.

III. Specielles Verfahren mit milchsaurem Manganoxyd.

Nach A. und L. Lumière hat sich folgendes Verfahren beim Photographiren mittels Manganoxydsalz als das beste bewährt:

Man bringt in einen Recipienten, der durch einen Strom kalten Wassers auf 15 Grad gehalten wird, destilirtes Wasser 50 ccm und übermangansaures Kali 6 g. Nach und nach setzt man Milchsäure (spec. Gewicht 1,225) 16 ccm, darauf ameisensaures Kali 3 g zu. Die Lösung wird filtrirt und in eine Cuvette gegossen, die sich in einem durch künstliches Licht, z. B. Gaslicht, erhellten Laboratorium befindet. Auf die Oberfläche dieser Flüssigkeit bringt man ein Blatt schwach gelatinirtes Papier, so dass es auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach etwa 1 Minute entfernt man den Ueberschuss an lichtempfindlicher Substanz aus dem Papiere, indem man dasselbe zwischen zwei Stück Löschpapier bringt, worauf es, gegen Staub und Licht geschützt, zum Trocknen aufgehängt wird. Die Exposition geschieht unter einem Positive; dieselbe erfordert, wenn die vorhin beschriebenen Massnahmen richtig ausgeführt sind, ein wenig mehr Zeit als das Copiren mittels Albuminpapier. Wenn die Tiefen oder die grossen hellen Stellen des Bildes vollständig entfärbt sind, taucht man das Bild in eine 5procentige Lösung von Paramildophenolchlorhydrat; es nimmt dann rasch die passende Schärfe an, und man braucht nun nur noch durch Waschen den grössten Ueberschuss an löslichen Salzen, welche das Papier imprägnirten, zu entfernen, was sich in einigen Minuten ausführen lässt.

Die leicht gelbliche Färbung, welche das Bild annimmt, lässt sich mittels einer schwachen Salzsäurelösung leicht beseitigen.

Nach einer Schlussabwaschung wird das Bild in derselben Weise fertig gemacht, als wenn es sich um ein mit Silbersalzen hergestelltes handelte.

Photographien, die auf diese Weise erzeugt waren, zeigten, nachdem sie drei Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen waren, nicht die geringste Veränderung. (Der Verfasser erhielt von den Gebrüdern Lumière sehr hübsche Halbtonbilder, welche mittels dieses Verfahrens hergestellt waren.

IV. Wirkung von Entwicklern auf Manganbilder.

Bei den photographischen Verfahren mittels Manganoxydsalz, welche wir oben beschrieben haben, wird die stark oxydirende Wirkung ausgenützt, welche die Manganoxydsalze ausüben und wodurch die Bildung von Farbstoffen in Folge der Oxydation gewisser Reagentien, wie die Monamine, Diamine, Amidophenole u. s. w. herbeigeführt wird; da die durch Einwirkung des Lichtes entstehenden Manganoxydulsalze ohne Einwirkung auf diese organischen Stoffe sind, ist es nach Lumière möglich, sie durch diese Reactionen von den Manganoxydsalzen zu trennen und gewissermassen die Manganbilder zu „entwickeln“.

Die Bilder zeigen je nach dem benutzten Entwickler verschiedene Färbung; die umstehende Tabelle gibt summarisch die Färbung an, welche einige der wichtigsten Entwickler hervorrufen können. Es gibt jedoch auch eine Anzahl organischer Substanzen, welche das Manganoxydsalz ins Manganoxydulsalz reduciren, ohne einen Farbstoff zu erzeugen; solche, wie z. B. das Pyrocatechin, das Hydrochinon, die Chlorhydrate des Triamidophenol, des Diamidoresorcin u. s. w. können deshalb hierbei keine Verwendung finden.

Indem man zwei oder mehr der in der Tabelle aufgeführten Reagentien zusammenbringt, ist es möglich, intermediäre Farben-Reactionen zu erhalten, die nach dem gewählten Verhältnisse der Reagentien den Farben mehr oder weniger nahe kommen, welche die einzelnen Reagentien hervorgerufen haben würden; vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass die miteinander gemischten Entwickler auf einander keine chemische Wirkung ausüben.

Die Entwickelungs-Reagentien, welche bei Verwendung der Manganoxydsalze die besten Resultate liefern, sind nach A. und L. Lumière's späteren Untersuchungen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 200) die Salze des Paramidophenol, Anilin und α-Naphtylamin.

Es ist von bedeutendem Einfluss auf die Farbe und Intensität des Bildes, ob man mit saurer, neutraler oder alkalischer Lösung jener Salze arbeitet.

Die mit gewissen Entwicklern erzielten Farben-Reactionen.

Reagens	Färbung des entwickelten Bildes	Färbung, welche das entwickelte Bild unter Einwirkung von Salzsäure annimmt	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Ammoniak annimmt
Anilin (oder seine salzsauren, schwefelsauren u. a. Salze) .	Grün, die weissen Stellen des Bildes sind getrübt.	Das Bild bleibt grün, die weissen Stellen werden reiner.	Intensives Veilchenblau.
Toluidin (Para-)	Roth, ein wenig löslich in Wasser, beim Auswaschen schwächt sich das Bild etwas ab.	Keine.	Schmutziggelb.
Toluidin (Ortho-)	Grün.	Keine.	Violett, etwas löslich.
Xylidin (Para-)	Röthlichviolett, dann grauviol., farb. Grund, schwaches Bild, löslich.	Keine.	Schwaches Gelbroth, löslich.
Xylidin, käufliches	Gelbbraun von geringer Intensität.	Blassviolett, die Färbung schwächt sich beim Auswaschen ab.	Gelb.
L. Naphtylamin (Chlorhydrat) .	Graublau.	Blau.	Keine.
B. Naphtylamin (Chlorhydrat) .	Schwarz.	Schwarzbraun.	Röthlich.
Diphenylamin-Sulfat	Dunkelgrün, dann Blassgrün mit gelblichem Anflug.	Keine.	Braun.
Benzidin (Chlorhydrat)	Ausserordentlich intensives Blau.	Gelbbraun, die Färbung wird beim Auswaschen wieder blau.	Gelb, merkliche Schwächung, durch das Auswaschen wird die Färbung wieder blau.
Toluidin (Chlorhydrat)	Intensives Blau.	Gelbroth, löslich.	Schwaches Gelb.
Paraphenylendiamin (Chlorhydr.)	Grün, dann Blau u. endlich Schwarz, bis sich allmählich abschwächt.	Schwaches Braun.	Schwaches Gelbroth.
Metaphenylendiamin (Chlorhydr.)	Hellbraun.	Braunroth.	Hellgelb.
Toluilendiamin (mit Chlorhydrat)	Wenig intensives Braun.	Keine.	Gelblich.
Phenolsulfosäure	Blassgelb.	Keine.	Sehr schwaches Grau.
Gaïacol	Orange.	Keine.	Sehr intensives Grau.
Resorcin	Blassgelb.	Wenig intensives Grau.	Grau.
Paramidophenol (salzsaures oder schwefelsaures)	Braun, Photographieton.	Braunroth.	Intensives Violett.
Orthoamidophenol (Chlorhydrat) .	Gelb.	Roth, in Wasser löslich.	Keine.
Protocatechusäure	Die schwarzen Stellen kommen nicht, der Grund färbt sich violett, das Bild zeigt die Neigung, ein verschleiertes Negativ zu werden.	Das Bild verschwindet.	Veilchenroth.
Phlorougcin	Sehr schwaches Gelb.	Das Bild verschwindet.	Keine.
Pyrogallussäure	Intensives Violettschwarz, verschleiertes Bild.	Schwaches Gelb.	Intensives Rothviolett.
Iconogen	Grünlich.	Braun.	Keine.
Amidobenzoësäure	Schwaches Gelb.	Gelbroth, in Wasser löslich.	Keine.

Bei Verwendung von Paramidophenolchlorhydrat in sehr saurer Lösung tritt die Entwicklung nicht ein, wenigstens hinterlässt das Reagens nur kaum sichtbare Bildspuren.

Bei Benutzung einer ammoniakalischen Lösung erhält man einen schwach ockergelben Ton, der durch Chlorwasserstoffsäure in blasses Rothbraun übergeführt wird.

Die Lösung von reinem Paramidophenolchlorhydrat liefert intensive Bilder, deren helle Halbtöne immer eine gelbe Färbung aufweisen, so dass es diesen Bildern an Frische fehlt. Diesen Uebelstand hebt man, indem man dem Entwicklungsbade eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure zusetzt, die nicht mehr als 1 Proc. des Gesammtvolumens des Bades ausmachen.

Dieselben Untersuchungen wurden mit Anilin in wässerigalkoholischer Lösung und mit den löslichen Anilin-Salzen angestellt. Die neutralen Lösungen lieferten dabei blassgrüne Bilder, welche durch das Auswaschen noch weiter verblassten. Wenn man nach und nach Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden die Bilder allmählich intensiver, zugleich nimmt ihre Löslichkeit im Wasser ab; mit 50 Proc. Säure erhält man dunkelgrüne Bilder, welche durch Anwendung von Ammoniak violett werden. — Wird das Entwicklungsbad durch Ammoniak ausgesprochen alkalisch gemacht, so vollzieht sich der Entwicklungsprocess nur schwer und er liefert auch nur Bildspuren.

Das α-Naphtylamin verhält sich ganz wie das Anilin: es wirkt nur gut in sauerer Lösung, wobei es dann blaue Bilder liefert, welche durch Ammoniak in rothe übergeführt werden. — Mischungen von salzsaurem Anilin und α-Naphtylamin in saurer Lösung geben angenehme Farbentöne.

Die Lichtbeständigkeit der Bilder hängt wesentlich von dem Entwickler ab, mittels dessen sie erzeugt wurden, und der Farbstoff, welcher das Bild ausmacht, hat demnach sehr verschiedene Zusammensetzung. So werden die Bilder, welche mit Anilinsalzen entwickelt sind, sehr rasch durch die Sonnenstrahlen vernichtet, während diejenigen, welche das Paramidophenolchlorhydrat liefert, sich auffallend gut halten.

Es dürfte von Interesse sein, die Natur dieser Farbstoffe zu untersuchen und festzustellen, ob das Mangan sich in ihnen als Bestandtheil findet, oder aber ob das Manganoxydsalz nur dadurch wirkt, dass es an den zur Entwicklung verwendeten Stoff Sauerstoff abgibt.

Gebrüder Lumière liessen Paramidophenolchlorhydrat im Ueberschuss auf eine Lösung von milchsaurem Manganoxyd einwirken und erhielten eine braune, wenig lösliche Substanz, die ausgewaschen und

dann analysirt wurde. Dabei ergab sich, dass dieselbe kein Mangan enthielt und ihre Zusammensetzung eine rein organische war.

V. Wirkung des Sonnenspectrums auf lichtempfindliches Manganpapier.

Lässt man das Sonnenspectrum auf Papier, welches mit oxalsaurem Manganoxyd lichtempfindlich gemacht wurde, einwirken, so bemerkt man, dass das Maximum der Reduction zwischen der Fraunhofer'schen Linie *D* und *E* zwischen Gelb und Grün liegt. Bei sehr langer Belichtung erstreckt sich die Einwirkung auf den ganzen sichtbaren Theil des Spectrums. Die Curve, welche die spectrale Lichtwirkung darstellt, fällt sehr nahe mit derjenigen zusammen, welche der optischen Helligkeit entspricht. (A. und L. Lumière.)

VIERUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MITTELS COBALTSALZEN.

Das Cobalt gehört zur selben Gruppe von Metallen wie das Mangan und das Eisen, d. h. die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen, welche diese Metalle mit anderen Elementen bilden, kommen einander sehr nahe. A. und L. Lumière zeigten,[1]) dass die Cobaltoxydsalze sich wie die Eisenoxyd- und Manganoxydsalze durch Einwirkung des Lichtes zu Oxydulsalzen reduciren lassen, und dass diese Reductionsfähigkeit zur Grundlage eines photographischen Verfahrens gemacht werden kann. Die grosse Unbeständigkeit der Cobaltoxydsalze, ihre rasche Zersetzung durch die Wärme und durch reducirende Substanzen, haben es verursacht, dass bisher die meisten von ihnen noch nicht isolirt worden sind. Wenn man nämlich versucht, die Cobaltoxyde in Säuren aufzulösen, so erhält man entweder Lösungen von Cobaltoxydsalzen, die sich ohne Reduction nicht eindampfen lassen, oder Cobaltoxydulsalze.

Jedoch gelang es Lumière, indem sie in der Kälte das käufliche Cobaltoxyd (resp. Cobaltsuperoxydhydrat) mit einer concentrirten Oxalsäure-Lösung behandelten, eine grüne Flüssigkeit zu gewinnen, welche eine Lösung von oxalsaurem Cobaltoxyd ist und hinlänglich beständig ist, um in der Photographie Verwendung zu finden. Am besten ist folgender Weg[2]) zur Darstellung der lichtempfindlichen Cobaltlösung:

Man schlägt ein Cobaltoxydulsalz mittels Natriumsuperoxyd nieder; das entstehende Cobaltoxydhydrat wird sorgfältig mit warmem Wasser ausgewaschen, dann gesammelt und kalt mit Oxalsäure in gesättigter Lösung behandelt. Die Reaction, welche bei einem Ueberschuss von Cobaltoxydhydrat vor sich gehen muss, kommt in einigen Stunden zum Abschluss und liefert eine grüne Lösung, welche zum Imprägniren gelatinirten Papieres verwendet wird. Dies Papier lässt man darauf im Dunkeln trocknen und exponirt dasselbe dann unter einem gewöhnlichen photographischen Negative dem Lichte. Die Reduction des

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 60.

2) A. und L. Lumière (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 203).

Cobaltoxydsalzes geht sehr rasch vor sich, sie nimmt unter sonst gleichen Bedingungen nur einen kleinen Bruchtheil der Zeit in Anspruch, welche zur Herstellung positiver Bilder mittels Silbersalz nöthig ist.

Unter der Einwirkung der Lichtstrahlen geht das grüne Cobaltoxydsalz in das rosenrothe Cobaltoxydulsalz über.

I. Sichtbarmachen (Entwickeln) der Cobaltbilder mit Ferridcyankalium.

Durch geeignete Projection kann man das blasse Cobaltlichtbild sichtbar machen (entwickeln). Am besten entspricht rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium), indem dasselbe nur mit den Cobaltoxydulsalzen einen rothen unlöslichen Niederschlag von Ferridcyan-Cobaltoxydul liefert, d. h. nur an den belichteten Stellen einen Niederschlag erzeugt. Man taucht also die Copie auf Cobaltpapier in eine 5 procentige Lösung von Ferridcyankalium und wäscht es darauf gehörig aus, um das nicht durch das Licht reducirte Cobaltoxydsalz und den Ueberschuss von Ferridcyankalium zu entfernen.

Das auf diese Weise erzeugte Bild ist blassroth und nicht sehr intensiv; sein Aussehen ist kein ansprechendes; es bedarf unbedingt einer Veränderung der Farbe und einer Verstärkung der Intensität des Bildes, zu welchem Zwecke dasselbe mittels einer Schwefel-Alkali-Verbindung behandelt wird, wodurch das Cobaltferridcyanür in das Sulfür übergeführt wird. Die Behandlung mittels eines Eisensalzes würde blaue Bilder ergeben haben; verwendete man Nickelsalze, so würde man rothe Bilder bekommen. Es scheint dieses Verfahren, vom Standpunkte des Practikers aus betrachtet, eine gewisse Bedeutung beizulegen zu sein, weil es vor den bisher gebräuchlichen Verfahren den Vorzug der Einfachheit hat, wenig Kosten macht und schnell sehr haltbare Bilder liefert; es ist aber für die practische Verwendung zu wenig ausgebildet (Lumière).

II. Entwickeln der Cobaltbilder mit organischen Substanzen.

Die Entwicklung der blassen Lichtbilder auf Cobaltpapier gelingt nach Art der Manganbilder (s. S. 546), jedoch verläuft der Process bei Cobalt viel schwieriger (Lumière).

Während nämlich die Manganoxydsalze stark oxydirend wirken, wodurch sie im Stande sind, mit einer grossen Zahl von organischen Stoffen, z. B. den Phenolen, Aminen, Amidophenolen u. s. w. Farbstoffe zu bilden, ist dies nicht in gleichem Masse bei dem Cobaltoxyd der Fall, welches die Fähigkeit, zu oxydieren, viel weniger aufweist.

A. und L. Lumière haben in dieser Richtung resultatlos Versuche mit einer bedeutenden Anzahl von Stoffen folgender Gruppen angestellt: Phenole und Amine (ein- und vielatomige, mit einfachen und zusammengesetztem Radical) nebst ihren Derivaten und Salzen; Amidophenole nebst ihren Derivaten und Salzen; Pyridinbasen und ihre Derivate; Leukobasen u. s. w.

Die Cobaltoxydbilder liessen sich nur mittels folgender Reagentien entwickeln und fixiren:

1. Hämotaoxylin. Dasselbe liefert ein veilchenblaues Bild, das bei Einwirkung von Salzsäure röthlich wird.

2. Benzidin, Tollidin und ihre Chlorhydrate; dieselben rufen, indem sie durch das Cobaltoxydsalz an den durch das Licht nicht reducirten Stellen oxydirt werden, intensiv blaue Färbung des Bildes hervor, welche durch Ammoniak in Braun, durch Salzsäure in Blassgelb übergefürt wird.

Diese Art der Bilderzeugung scheint jedoch ungünstiger zu sein, als die analoge mit Mangansalzen und wurde niemals in der Praxis verwendet.

III. Versuche mit anderen Cobaltsalzen.

Im „British Journ. of Phot.“ (6. Mai, 19. Aug. und 30. Sept. 1898; Phot. Corresp. 1898. S. 590; Der Photograph 1898. Nr. 24 und 37) wurden Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Cobaltcitrat, -tartrat, -gallat angestellt und zwar in anderer Richtung als bei den vorhin beschriebenen.

Zur Darstellung von Cobaltcitrat geht man aus von Cobaltoxydhydrat. Dieses wird hergestellt, indem man das im Handel erhältliche Cobaltnitrat oder Chlorid in Wasser löst und mit einer klaren Lösung von Chlorkalk in Wasser versetzt. Den ausfallenden braunen Niederschlag lässt man absetzen und zieht die überstehende Flüssigkeit ab, was man nach Ersatz des Wassers noch vier- bis fünfmal wiederholt. Das zuletzt zurückbleibende feuchte Cobaltoxydhydrat wird in eine Flasche gegeben und hält sich dort gut verkorkt Monate lang unverändert. Es dient als Ausgangspunkt zur Herstellung der verschiedenen Salze, von denen uns zuerst citronensaures Cobaltoxyd interessirt. Das Cobaltoxydhydrat löst sich in der Wärme leicht in Citronensäure zu einer fleischrothen Flüssigkeit auf. Im Dunkeln und bei Lichtabschluss lässt sich die Lösung unverändert aufbewahren. Sie lässt sich auch zu einer dickflüssigen zähen Masse ohne Zersetzung eindampfen. Auch nach Monaten gibt eine verdünnte reine Lösung noch die Reactionen eines Cobaltoxydsalzes, hingegen wird eine mit freier Säure oder einem Halogensalz versetzte Lösung schneller zu Cobaltoxydul reducirt. Bei längerem Aufbewahren gehen alle Cobaltoxydsalzlösungen in die betreffenden Oxydule über und zwar auch im Dunkeln.

Man stellt sich eine wässerige Lösung von 1 : 30 her und badet darin ungeleimtes Papier etwa 5 Minuten lang, lässt im Dunkeln trocknen und exponirt unter einem Negativ. Bei dem mehrfachen Wiederholen dieses Versuches, wobei das Belichten sowohl im Sonnenlicht wie im zerstreuten Tageslicht stattfand, und die Expositionen von fünf Minuten bis zu ebenso vielen Tagen dauerten, konnte kaum auch nur die leiseste Spur eines Bildes wahrgenommen werden. In einigen Fällen wurde constatirt, dass das Papier Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufgenommen hatte. Diese Eigenschaft besitzt das Salz aber an und für sich, sie ist keine Folge der Belichtung. Nun versuchte man, von dem exponirten Papier kleinere Proben mit folgenden wässerigen Lösungen zu entwickeln. Mit doppeltchromsaurem Kali, rothem Blutlaugensalz, verdünntem Ammoniak, gallussaurem Natron, Nitroprussidnatrium, salpetersaurem Blei und Rhodankalium, aber immer mit dem gleichen Misserfolg. Diese Ergebnisse waren nicht besonders ermuthigend und schienen fast darauf hinzudeuten, dass man Cobaltcitrat nicht zu den lichtempfindlichen Salzen zählen dürfte. Allein der letzte Versuch bewies das Gegentheil.

Ein Stück mit der Cobaltcitratlösung getränktes Papier wurde ziemlich lange dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, dann in eine wässerige Lösung von Rhodankalium gebracht und nach einer Viertelstunde in Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war. Es erschien nun ein schwaches, aber bestimmtes Bild von blauer Farbe, das aber allmählich wieder verschwand in dem Masse die ganze Papieroberfläche die bläuliche Färbung annahm. Der Versuch, dasselbe Resultat oder ein besseres zu erhalten durch Vermischen einer Rhodankaliumlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure gab selbst nach längerem Liegenlassen in dieser Lösung kein Bild.

Es scheint hiernach, als ob das Rhodansalz in der Weise auf das im Lichte reducirte Cobaltsalz wirkt, dass sich zuerst ein unsichtbares Sulfocyancobaltbild bildet, welches durch die Säure zu einem sichtbaren Bilde zersetzt wird.

Tränkt man Cobaltcitratpapier nach dem Trocknen mit 3procentiger Kaliumbichromatlösung, trocknet neuerdings und belichtet im Sonnenlichte, so entsteht nach beiläufig 5 Minuten ein Bild in schön blauer Farbe, welches bei weiterer Belichtung wieder verschwindet. Badet man Papier der Reihe nach in Cobaltcitrat-, gesättigter Bichromat- und dann in Natriumcarbonatlösung, so steigt die Empfindlichkeit. Versuche diese Bilder zu fixiren misslangen (Brit. Journ. Phot. 19. Aug. 1898; Der Photograph. 1898. Nr. 37. S. 148).

Cobalttartrat auf Arrowrootpapier ist lichtempfindlich. Wird das Papier unter einem Negativ während einer Stunde dem Lichte ausgesetzt,

dann in wässeriger Ferrocyankaliumlösung gebadet, so entsteht eine violett-graue allgemeine Färbung; nach dem Waschen und Trocknen ist die Farbe grün. Taucht man es dann in eine Lösung von Kaliumnitrit, welche mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, so wird die Farbe purpurgrau und ein schwaches photographisches Bild erscheint. Gallussäure-Natriumacetat-Entwickler macht die Farbe dunkler grau. Ein anderer Versuch besteht darin, das Cobalttartratpapier 24 Stunden lang dem Sonnenspectrum auszusetzen, dann in Bleinitratlösung zu tauchen, worin kaum eine Aenderung sichtbar wird; dann fügt man allmählich Mercuronitrat zu, wonach ein gelblichbraunes Bild erscheint. Das Grün wirkt am stärksten, weniger Orange und Blau, ziemlich stark Roth.

Cobaltgallat (durch Auflösen von Cobalthydroxyd in wässeriger Gallussäure) auf Papier ist in trockenem Zustande lichtempfindlich und gibt nach zehnstündiger Belichtung in der Sonne ein schwaches bräunliches Bild.

Taucht man Papier in Cobaltcitratlösung, dann nach dem Trocknen in Cyankaliumlösung, so ist das getrocknete Papier lichtempfindlich. Es ändert sich allerdings selbst bei mehrstündiger Belichtung in der Sonne nicht sichtbar, aber Behandeln mit Binatriumarsenphosphat und etwas Ammoniak gibt eine Bildspur. Günstiger ist Cobaltsulfocyanid, welches durch Bestreichen von Papier mit Rhodanammonium, Trocknen, Behandeln mit Cobaltcitrat und neuerlichem Trocknen erhalten war; das Licht erzeugt ein schwaches röthliches Bild darauf. Im Spectrum wirkt Blau stark, Grün fast nicht, Orange aber wieder ziemlich stark. — Cobaltstannat ist schwach lichtempfindlich, ebenso Cobaltnitrit. (Brit. Journ. Phot. 1898. S. 659.)

Alle diese Methoden haben nur theoretisches Interesse; sie sind in ihrem gegenwärtigen Stadium zu unvollkommen, um praktisch verwendet werden zu können.

FÜNFUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT CERIUMSALZEN.

Unter den Ceriumsalzen lassen sich zwei Hauptreihen unterscheiden, einerseits die Ceriumoxydulsalze, welche sich vom Cersesquioxyd (Ce_2O_3) ableiten, andererseits die Ceriumoxydsalze, welche dem Cerdioxyd (CeO_2) entsprechen. Die ersteren sind überaus stabil, die Ceriumoxydsalze dagegen werden durch die schwachen Reductionsmittel auf ein Minimum (zu Oxydulsalzen) reducirt; einige der letzteren Salze, vor allem die organischen, zersetzen sich sogar sofort nach ihrer Bildung von selbst, so dass es bisher nicht möglich gewesen ist, sie zu isoliren. Der Umstand, dass die Ceriumoxydsalze sich so leicht reduciren lassen, gab A. und L. Lumière[1]) Veranlassung, die Einwirkung des Lichtes auf diese Stoffe zum Gegenstande ihrer Untersuchungen zu machen; die Einwirkung des Lichtes macht sich durch eine rasche Reduction dieser Salze geltend, welche als Ausgangspunkt für interessante photographische Verfahren dienen kann.

Von den anorganischen Salzen dieser Art, welche lichtempfindliche Schichten lieferten, sind hervorzuheben das schwefelsaure und das salpetersaure Ceriumoxyd, die man erhält, wenn man Ceriumoxydhydrat in Schwefelsäure bezw. Salpetersäure auflöst.

Mit Lösungen dieser Salze wird gelatinirtes Papier imprägnirt, welches durch Ceriumoxydsalze intensiv gelb wird. Dieses wird im Dunklen getrocknet. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich, dass unter allen durchsichtigen Theilen des Clichès das Ceriumoxydsalz durch die Lichtstrahlen in das Ceriumoxydulsalz reducirt wurde; wobei das Papier sich in Folge dessen an diesen Stellen entfärbte; diese allmähliche Entfärbung gibt einen Anhalt, die Stärke der Einwirkung des Lichtes zu beurteilen und die letztere im geeigneten Augenblicke aufzuhalten.

Das so erhaltene Bild muss mittels eines Reagens behandelt werden, welches die Tonung des Ceriumoxydulsalzes von dem Ceriumoxydsalz derart ermöglicht, dass das Bild schärfer gemacht und fixirt wird. Behandelt

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1894. S. 201.

man die mittels der Ceriumsalze erhaltenen Bilder in derselben Weise wie Manganbilder (s. S. 539) mit organischen Entwickler-Substanzen, so werden an denjenigen Stellen, wo das Ceriumoxydsalz nicht durch das Licht reducirt worden ist, durch Oxydation Farbstoffe gebildet und fixirt; man braucht nur noch durch Auswaschen den Ueberschuss des Reagens sowie des Ceriumoxydsalzes zu entfernen, um ein endgiltig fixirtes Bild zu erhalten. Von Wichtigkeit ist, dass der entstandene Farbstoff unlöslich ist, damit er nicht weggewaschen werden kann.

Indem A. und L. Lumière vergleichsweise die Einwirkung der Ceriumoxydsalze mit denen der Eisenoxyd-, Cobaltoxyd- und Manganoxydsalze auf eine grosse Zahl von Körpern aus der aromatischen Reihe feststellten, um zu einem Urteil über ihre Anwendbarkeit für photographische Zwecke zu gelangen, haben sie gefunden, dass die Ceriumoxydsalze Farben-Reactionen in viel grösserer Zahl als die übrigen Salze liefern.

Von den besonders charakteristischen Reactionen mögen die folgenden hier Erwähnung finden:

In saurer Lösung erhält man bei Anwendung von Phenol graue Bilder; grüne bei Benutzung von Anilinsalzen; blaue mittels *a*-Naphtylamin; braune durch Amidobenzoësäure; rothe durch Anwendung von Parasulfanilsäure und grüne bei Benutzung der Orthotoluidinsalze u. s. w. Arbeitet man mit ammonikalischer Lösung, so treten in den Bildern andere Farben auf, z. B. erhält man mittels Anilin violette, mit Naphtylamin rothe Bilder u. s. w.

Die mit Ceriumoxydsalzen präparirten photographischen Papiere zeigen eine merklich stärkere Lichtempfindlichkeit als die mit Eisenoxyd- und Manganoxydsalzen präparirten. Da der Preis der Ceriumpräparate in den letzten Jahren sehr bedeutend gesunken ist, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sie eine photographische Verwendung finden können.

SECHSUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT VANADIUM- UND MOLYBDÄNSALZEN.

Die Salze des Vanadiums sind zum Theile lichtempfindlich und wurden theils als Zusätze zu lichtempfindlichen Chromsalzen (s. S. 273), theils für sich allein zu photographischen Copirverfahren versucht, vorläufig mit wenig Erfolg.

Vanadinsaures Ammoniak gibt auf ungeleimtem Papier nach mehrtägiger Belichtung unter einem Negativ ein schwach blaues Positiv; geleimtes Papier verhält sich ungünstiger. Molybdänsaures Ammoniak copirt auf Papier, namentlich bei Gegenwart organischer Säuren kräftig blau aus, aber das blaugefärbte Product löst sich beim Waschen mit Wasser ebenso wie das unblichtete (Liesegang[1]).

Die lichtempfindlichsten Vanadiumsalze erhält man nach August und Louis Lumière[2]), wenn man von der vanadigen Säure ausgeht, welche man durch Calciniren von vanadinsaurem Ammoniak oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Salz erhalten hat. Behandelt man in der Kälte die vanadige Säure mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine rothe Lösung von Vanadiumchlorür; dieselbe wird beim Verdünnen mit Wasser (dagegen viel weniger durch eine Mischung von Wasser und Alkohol) zersetzt, soll also vor der Verwendung nicht verdünnt werden. Imprägnirt man damit ein gelatinirtes Papier und belichtet es unter einem Positiv, so erhält man rasch eine undeutliche Lichtbildung (Reductionserscheinung), welche man mit Hilfe von aromatischen Aminen verstärken und fixiren kann nach der für die Mangansalze (auf S. 546) angegebenen Methode.

Das phosphorsaure Vanadiumsalz, welches man durch Erhitzen von vanadiger Säure mit phosphoriger Säure auf etwa 150 Grad erhält,

1) Liesegang, Phot. Archiv. 1893. S. 180 und 209; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 50.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1895. S. 65.

zersetzt sich weniger leicht unter dem Einflusse des Wassers als das Chlorür, ist aber auch weniger lichtempfindlich (Lumière).

Das weinsaure Kalium-Vanadiumsalz, welches man durch Schütteln von Vanadiumpentoxyd (Va_2O_5) mit einer kalten Lösung von Kaliumbitartrat (doppelt weinsaures Kali) erhält, bildet eine gelbe Lösung; dieselbe macht damit imprägnirtes Papier sehr lichtempfindlich.

Die Farbenreactionen, welche man mit allen diesen Präparaten erhält, sind aber viel schwächer als diejenigen mit Mangansalzen, was der relativ schwachen oxydirenden Wirkung der Vanadiumsalze zuzuschreiben ist (Lumière).

SIEBENUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT BLEI- UND ZINNSALZEN.

I. Copirverfahren mit Bleisalzen.

Jodblei verliert im Lichte Jod und färbt beigemengte Stärke blau (s. Bd. I. Abth. II. S. 171). Auf Grund dieser viele Jahre lang bekannten Reaction suchte man ein Copirverfahren zu gründen (Brit. Journ. Phot. 1891. S. 613; Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1892. S. 442); in der That ist das Jodblei-Stärkepapier in hohem Grade lichtempfindlich, gibt jedoch nur matte Copien, deren Bildsubstanz (Jodstärke) sehr vergänglich ist (Valenta, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 442).

Zur Herstellung solcher Bleicopien kann man folgendermassen vorgehen: Man lässt Papier auf einer Lösung von 150 g Bleiacetat, $2^1/_2$ g Essigsäure und 450 ccm Wasser schwimmen (5 Minuten), trocknet und sensibilisirt auf einer Jodkaliumlösung (1 : 3). Es wird gelbes Jodblei (PbJ_2) gebildet. Nach dem Trocknen wird das Papier wieder schwach angefeuchtet und unter einem Negativ 5—60 Secunden im Sonnenlicht copirt. Es entsteht ein grünes Bild auf gelbem Grunde, welches nach dem Baden in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium (durch Entfernung des gelben Jodbleies) blau auf weissem Grunde erscheint. Der Versuch gelingt am besten, wenn das Papier mit Stärkekleister vorpräparirt war. Das blaue Lichtbild verschwindet beim Behandeln mit Natriumsulfit oder Ammoniak, sowie auch freiwillig beim längeren Liegen an der Luft.

Die blaue Bildsubstanz ist nämlich Jodstärke, welche durch Abspalten von Jod aus dem Jodblei im Lichte und dessen Einwirkung auf die im Papier enthaltene Stärke entsteht. Jodstärke ist bekanntlich ein unbeständiges Product, weshalb diese Copirmethode keinen praktischen Werth besitzt.

II. Copirverfahren mit Zinnsalzen.

Einige Zinnoxydulsalze (Stannosalze) sind in Gemischen mit organischen Substanzen auf Papier lichtempfindlich, indem sie unter

dem Einflusse des Lichtes oxydirt (nicht reducirt) werden. R. E. Liesegang[1]) beschrieb die Anwendung dieser Reaction zu Copirverfahren: Tränkt man geleimtes Papier mit einer wässerigen Lösung von Zinnbromür, lässt im Dunklen trocknen, belichtet das Papier zehn Minuten lang im Sonnenlichte unter einem Negativ, so erscheint keine sichtbare Veränderung. Legt man es aber in eine wässerige Lösung von Silbernitrat, so färben sich die unbelichteten Stellen sofort tief braun, während die belichteten rein weiss bleiben. Auch mit Platin-, Palladium-, Goldsalzen lässt sich das Bild entwickeln; molybdänsaures Ammoniak gibt ein blaues Bild. Alle diese Reactionen beruhen auf der Umwandlung des reducirend wirkenden Zinnoxydulsalzes in nicht reducirend wirkendes Oxydsalz.

Die Lichtempfindlichkeit des Zinnbromürpapieres kann (nach Liesegang) durch Zusatz von Ameisensäure, Milchsäure, arsenigsaurem Natron erhöht werden. Oxalsäure und Oxalate zerstören aber die Lichtempfindlichkeit. Die Zinnoxydulsalze vieler organischer Säuren verhalten sich auf Papier analog wie das Bromür. Zinnchlorür dagegen ist unempfindlich.

Die lichtempfindlichen Zinnpapiere lassen sich mit salzsaurem *p*-Amidophenol (analog wie Manganpapiere, S. 546) mit braunrother Farbe entwickeln. Unter einem Negativ entwickelt sich ein positives Bild, weil die belichteten Stellen (welche Oxyd bildeten) die Farbstoffbildung veranlassen, während bei den Mangan-, Cobalt-, Cersalzen unter einem Negativ ein negatives Bild entsteht (s. d.).

Die Copirverfahren mit Zinnsalzen sind gegenwärtig viel zu unvollkommen, um praktisch verwendet werden zu können.

---

1) Phot. Archiv 1893. S. 243. Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 51.

ACHTUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.[1])

COPIRVERFAHREN MITTELS DIAZOVERBINDUNGEN.

(Das Feer'sche Verfahren, der Primulin-Pocess und das Verfahren von Andresen.)

In der ersten Hälfte dieses Jahrzehnts sind in schneller Aufeinanderfolge drei interessante Copirverfahren ohne Silbersalze bekannt geworden, deren gemeinsames Princip die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen und deren Combinirbarkeit mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen bildet. Die Abweichungen, welche diese drei Verfahren unter sich zeigen und dieselben als durchaus selbstständige erscheinen lassen, gehen aus folgender Charakteristik hervor.

a) Das Feer'sche Verfahren beruht darauf, dass diazosulfosaure Salze ($R-N=N-SO_3Na$) durch das Licht in eine kuppelungsfähige Form der zu Grunde liegenden Diazoverbindung übergehen und mit gleichzeitig anwesendem Phenolalkali resp. salzsaurem oder freiem aromatischen Amin unter Bildung von Azofarbstoffen in Reaction treten. Wie bei den meisten Copirprocessen entsteht daher nach einem Negetiv ein Positiv.

b) Der Primulin-Process dagegen beruht darauf, dass die Diazoverbindungen durch Belichtung zerstört, resp. so verändert werden, dass sie die Fähigkeit, sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen zu vereinigen, verlieren. Unter einer Matrize belichtet, kann daher der unveränderte Rest der Diazoverbindung durch Vereinigung mit einem Phenol oder Amin zur Bilderzeugung verwendet werden. Man erhält auf diese Weise nach einem Positiv wieder ein Positiv.

c) Andresen's Verfahren endlich beruht darauf, dass aus vielen Diazoverbindungen durch Belichtung das zugehörige Phenol gebildet wird, und dieses durch Vereinigung mit einer Diazoverbindung zur Bilderzeugung verwendet werden kann. Nach einem Negativ wird daher ein Positiv gewonnen.

---

1) Dieses Capitel wurde von Herrn Dr. M. Andresen in Berlin bearbeitet.

Zu einer praktischen Bedeutung ist bisher keins der drei Verfahren gelangt, was zum Theil darin begründet sein dürfte, dass diese Processe im Allgemeinen Mangel leiden an tieferen Tönen, und dass es andererseits schwer ist, Bilder mit reinen Weissen zu erhalten.

I. Das Feer'sche Verfahren.[1])

Das von Dr. Adolf Feer erfundene Verfahren zur Erzeugung von farbigen Bildern (D. R. P. Nr. 53455) vom 5. December 1889) wird ausgeführt, indem man Papier oder Gewebe mit einer verdünnten molekularen Mischung eines diazosulfosauren Salzes (z. B. des Anilins, des Amidoazobenzols, des Benzidins und ihrer Homologen) und Phenolalkalis (z. B. Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol) oder salzsauren oder freien Amins (Anilin, Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologe) imprägnirt, das Papier oder Gewebe hierauf im Dunkeln trocknet und dasselbe dann, von einem Negativ bedeckt, ca. 5 Minuten lang dem Sonnenlicht oder dem elektrischen Licht aussetzt. Dadurch bildet sich an den belichteten Stellen der unlösliche Azofarbstoff, während an den durch die dunklen Partien des Negativs geschützten Stellen die Präparation in ihrem ursprünglichen Zustande der Farblosigkeit und Löslichkeit verbleibt. Hiermit ist das Bild entwickelt. Nach der Exposition wird mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch die an den unter dem Negativ unbelichtet gewesenen Stellen unveränderte Präparation durch Lösung entfernt wird. Hiermit ist das Bild fixirt und der Abzug nach dem Trocknen fertig.

Nachstehend seien einige Mischungen angeführt, mit denen das Papier oder Gewebe behandelt wird.

I. 25 g toluoldiazosulfosaures Natron,
25 g β-Naphtol,
8 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

II. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
20 g μ-Phenylendiamin,
1000 ccm Wasser.

III. 25 g ditolyltetrazosulfosaures Natron,
22 g Resorcin,
16 g Aetznatron,
1000 ccm Wasser.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1891. S. 529.

II. Der Primulin-Process.[1])

Der von Green, Cross und Bevan erfundene Primulin-Process (D. R. P. Nr. 56606 vom 2. September 1890) geht in erster Linie von dem durch Green zuerst dargestellten Primulin aus. Letzteres ist ein wasserlöslicher gelber Farbstoff, welcher sich nach Art der sog. substantiven Baumwollfarbstoffe ohne Beize auf Papier oder Baumwollgeweben fixiren lässt. Werden derartig gelbgefärbte Materialien der Einwirkung wässeriger salpetriger Säure ausgesetzt, so erfolgt alsbald die Bildung der Diazoverbindung des Primulins auf der Fasser. Die Lichtempfindlichkeit dieser Diazoverbindung ist es nun, welche dem Verfahren zu Grunde liegt. Unter einem Positiv dem Lichte ausgesetzt, verlieren die den Lichtern des Positivs entsprechenden Partien der Diazoverbindung die Fähigkeit, sich bei der Behandlung mit Lösungen von Phenolen oder Aminen zu färben. Man erhält aus diesem Grunde nach einem Positiv wieder ein Positiv. Durch Andresen wurde der Primulin-Process erweitert[2]), indem er fand, dass alle Diazoverbindungen sich mehr oder weniger schnell im Licht zersetzen, und dass insbesondere die sog. Tetrazoverbindungen (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben u. s. w.) sehr lichtempfindlich sind und in dieser Hinsicht sogar das Primulin zum Theil übertreffen und vor diesem insbesondere den Vorzug haben, Bilder mit wesentlich besseren Weissen zu liefern.

Zur Ausführung des Primulinverfahrens löst man 10 g Primulin in 300 ccm heissem Wasser und filtrirt. Hierauf legt man entsprechend zugeschnittene Stücke Leinen oder Baumwollgewebe in die noch lauwarme Flüssigkeit und bewegt die Schale während 10 Minuten. Die Färbung ist dann vollendet. Man wäscht nun sorgfältig in Wasser und taucht darauf einzeln in folgende Diazotirungsflüssigkeit:

Käufliches Natriumnitrit	6,6 g
Salzsäure	15 ccm
Wasser	1000 ccm

Man trocknet im Dunkeln und belichtet unter einem Diapositiv. Letzteres muss zweckmässig recht kräftig sein. Nach vollendetem Copiren wird energisch gewaschen und dann mit einem der folgenden Entwickler behandelt:

für Roth:

β-Naphtol	3 g
Aetznatron	4 g
Wasser	300 ccm

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 458.

2) Eder's Jahrbuch für 1896. S. 261. Photographische Correspondenz. Juniheft 1895.

für Orange:

Resorcin	2 g
Aetznatron	3,3 g
Wasser	300 ccm

für Purpur:

α-Naphtylamin	4 g
Salzsäure	10 Tropfen
Wasser	200 ccm

Andere Entwickler aus der Reihe der primären und secundären Amine können ebenfalls Anwendung finden, z. B. das als Entwickler für Bromsilber-Gelatine geschätzte Eikonogen:

für Schwarz:

Eikonogen	4 g
Wasser	300 ccm

Auch die Pyrogallussäure lässt sich verwenden

für Braun:

Pyrogallol	3,5 g
Wasser	300 ccm

Das Bild schiesst mit diesen Entwicklern heraus und erreicht in kurzer Zeit volle Intensität. Nach dem Entwickeln wird gewaschen, angetrocknet und der noch feuchte Stoff geglättet.

Der Uebelstand, dass die erhaltenen Copien keinen rein weissen, sondern einen gelblichen Grund haben, würde wahrscheinlich beseitigt werden können, wenn es gelingen möchte, die Diazoverbindung des Primulins in Substanz abzuscheiden und in völlig reiner Form darzustellen. Demgegenüber bieten die Tetrazoverbindungen, welche zum Theil durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt und auf diese Weise gereinigt werden können, entschiedene Vortheile, umsomehr als die heutige Theerfarbenchemie über Naphtol und Amidonaphtolsulfosäuren verfügt, welche, mit diesen Tetrazoverbindungen combinirt, satt blaue Töne ergeben, welche das Bild besonders klar und kräftig erscheinen lassen.

Die Verwendung der Tetrazoverbindungen möge durch folgendes Beispiel erläutert werden:

9,2 g reine Benzidinbase werden in 200 ccm Wasser kochend gelöst und die heisse Lösung mit einer Mischung von 15 g concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser (Säure zum Wasser geben, nicht umgekehrt) versetzt. Das gebildete Benzidinsulfat scheidet sich alsbald partiell aus. Man lässt vollends erkalten und bringt die Temperatur durch äussere Eiskühlung auf 5—10 Grad C. Nun lässt man eine Lösung von 7,2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam und unter

Umrühren einlaufen. In dem Masse, wie die Diazotirung vorschreitet, geht das Benzidinsulfat in Lösung. Man filtrirt nach deren Beendigung (vermittelst Jodkaliumstärkepapier erkennbar) in das 5 fache Volumen Alkohol, wodurch die Diazoverbindung in einer sehr reinen Form abgeschieden wird. Dieselbe wird abfiltrirt, mit etwas Alkohol gewaschen und ohne zu trocknen (im trocknen Zustande explosiv) in 400 ccm destillirtem, auf 5 Grad C. abgekühltem Wasser gelöst.

Diese kalt gehaltene Lösung dient zur Sensibilisirung von Papier oder Geweben. Papier lässt man 2 Minuten auf der Lösung schwimmen, Leinen- oder Baumwollgewebe müssen damit getränkt und dann etwas ausgerungen werden. Nach dem Trocknen im Dunkeln wird wie beim Primulin unter einem Diapositiv belichtet und das positive Bild vermittelst 2 proc. Lösungen von Amidonaphtolsulfosäure 5 oder Amidonaphtolsulfosäure 9, welche das gleiche Gewicht wie die angewandte Substanz in calc. Soda enthalten, entwickelt.

III. Dr. Andresen's Diazotyp-Process.[1])

Der von Dr. M. Andresen in Berlin im Jahre 1894 erfundene neue Diazotyp-Process (D. R. P. Nr. 82239 vom 26. Mai 1894) beruht, wie schon eingangs erwähnt, darauf, dass manche Diazoverbindungen im Licht unter Bildung schwerlöslicher Phenole zerfallen, welche nun ihrerseits befähigt sind, mit gewissen Diazoverbindungen zu schwer löslichen Azofarbstoffen zusammenzutreten. Die beiden chemischen Vorgänge, welche diesem Verfahren somit zu Grunde liegen, mögen durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden.

(1) $(C_{10}H_7N=NCl) + H_2O + \text{Licht} = C_{10}H_7OH + N_2 + HCl.$

(2) $$2\,\underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_7OH} + \begin{vmatrix} C_6H_4N=NCl \\ C_6H_4N=NCl \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_6H_4N=N-C_{10}H_7OH \\ C_6H_4N=N-C_{10}H_7OH \end{vmatrix} + 2\,HCl$$

Tetrazodiphenylchlorid — Violetter Farbstoff

Als besonders geeignet haben sich die Diazoverbindungen der beiden Naphtylamine erwiesen.

Andresen operirte mit diesen Basen in folgender Weise:

150 ccm Wasser werden in einer Casserolle zum Kochen erhitzt, darauf 14,3 g reines β-Naphtylamin eingetragen und durch langsames Hinzufügen von 10 g reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) gelöst. Alsdann werden unter Umrühren noch 40 g dieser Salzsäure hinzugegeben und der entstandene Brei von salzsaurem Naphtylamin unter fortwährendem Rühren — zum Schluss, indem man einige Stückchen

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 260.

Eis direct in die Masse giebt — auf 5 Grad C. abgekühlt. Darauf trägt man 10 g Natriumnitrit in Substanz unter kräftigem Rühren ein und erhält dann in wenig Minuten ohne Gasentwicklung eine gelblich gefärbte Lösung der Diazoverbindung, welche nun durch ein Faltenfilter in eine mit Eis vorher abgekühlte Entwicklungsschale filtrirt wird. Auf dieser eiskalten Lösung lässt man photographisches Rohpapier kurze Zeit schwimmen (ca. 15 Sec.) und trocknet die sensibilisirten Papiere, im Dunkeln frei aufgehängt, an der Luft. Negative von mittlerer Dichtigkeit erfordern in der Sonne 2—3, im zerstreuten Tageslicht 8 bis 12 Minuten Belichtungszeit. Das Bild zeigt sich nach dem Copiren schwach braun auf gelblichem Grunde. Man entwickelt nun durch Baden der Copien in einer 10—20 proc. Lösung von doppeltgeschmolzenem essigsauren Natron. Nachher wird kurze Zeit gewässert. β-Naphtylamin gibt Bilder von braunrother Farbe, während die mit α-Naphtylamin erzeugten Abdrücke ein bräunliches Grau zeigen, welches sich dem üblichen Photographieton nähert. In obigem Beispiele wurde zum Entwickeln des Bildes die gleiche Diazoverbindung angewendet, welche zur Bildung des Phenols gedient hatte; man kann jedoch auch mit einer anderen Diazoverbindung entwickeln, wobei nur erforderlich ist, dass die Unterlage durch geeignete Behandlung, z. B. Auswaschen, von der unzersetzt gebliebenen, ursprünglich angewendeten Diazoverbindung befreit wird. Wird z. B. das wie in obigem Beispiel sensibilisirte und belichtete Papier nach dem Auswaschen des β-Diazonaphtalins mit einer Lösung von Tetrazodiphenoläther entwickelt, so entsteht ein violettes Bild.

NEUNUNDSIEBZIGSTES CAPITEL.

DIE LICHTEMPFINDLICHKEIT DES REINEN PAPIERES.

Dass gewisse Papiersorten sich am Lichte verändern, ist eine lang bekannte Thatsache (s. Bd. I, Abth. I, S. 179). Namentlich von holzschliffhaltigem Papiere wusste man das und schrieb ihre Vergilbung einer Oxydation des Harzes zu. R. E. Liesegang (Phot. Corresp. 1895. S. 333) stellte Beobachtungen über ganz reines photographisches Papier, das photographische Rohpapier von Steinbach, an.

Auch dieses ist lichtempfindlich. Allerdings vergilbt es nicht wie das holzhaltige, aber bei der Behandlung mit verschiedenen Substanzen lässt sich daraus ein kräftiges Bild entwickeln.

Wird ein Blatt Steinbach'sches Rohpapier zur Hälfte mit schwarzem Papiere bedeckt und drei Stunden lang dem dircten Sonnenlichte ausgesetzt, so zeigte sich bei oberflächlicher Betrachtung eine ganz schwache Vergilbung.

Uebergiesst man das Papier mit Silbernitratlösung, so nimmt die Vergilbung der belichteten Theile — nach dem völligen Eintrocknen des Salzes — etwa die doppelte Kraft an, ist aber auch dann noch kaum bemerkbar. Der unbelichtete Theil bleibt rein weiss.

Nach Liesegang liegt ein wirklicher chemischer Vorgang vor. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen:

Tränkt man das zur Hälfte belichtete Papier mit einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol, so färben sich die vom Lichte getroffenen Theile nach wenigen Minuten intensiv orangebraun, die unbelichteten bleiben rein weiss. Selbst nach einer Woche kann diese Entwicklung noch vorgenommen werden. (Merkwürdigerweise ist die Färbung auf der Rückseite stärker als auf der Vorderseite.) Mit alkoholischer Gallussäure lässt sich ebenfalls ein Bild entwickeln, aber dies besitzt eine geringere Kraft.

Wird ein solches Papier mit einem fertigen alkalischen *p*-Amidophenolentwickler übergossen, so bleiben die unbelichteten Theile farblos und undurchsichtig. Die belichteten werden sofort intensiv gelb, später

braungelb. An diesen wird das Papier ganz durchscheinend, indem die Flüssigkeit bedeutend rascher durchdringt.

Beide Phänomene müssen bei der Papierprüfung berücksichtigt werden, da sie sonst leicht Anlass zu Täuschungen bezüglich des Holzschliffgehaltes und der Leimung geben könnten. Bereits Herzberg hatte 1890 auf diesen Einfluss des Lichtes auf die Leimung aufmerksam gemacht (Phot. Archiv 1890. S. 25). Auf gut geleimtem Papiere, welches einige Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzt war, flossen frische Tintenstriche aus, was auf eine Verminderung der Leimung hindeutete.

Reines *p*-Amidophenol entwickelt ein viel schwächeres gelbes Bild als das alkalische. Mit Diamidophenol entsteht ein ziemlich kräftiges braungelbes.

Liesegang glaubt annehmen zu dürfen, dass die Lichtempfindlichkeit des reinen Papieres einer Eigenthümlichkeit seiner Leimung zuzuschreiben ist. Steinbachpapier ist im Stoff, also mit Harzseife geleimt. Ungeleimtes (Fliess-) Papier, welches zur Hälfte zwei Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, blieb bei der Behandlung mit alkoholischem Pyrogallol vollkommen farblos; ebensowenig lässt sich auf einem solchen ungeleimten Papiere mit Silbernitrat ein Bild entwickeln. Zur Bestimmung äusserst geringer chemischer Veränderungen wandte Liesegang die Reaction mit nascirendem Silber an, indem er das halbbelichtete und dann gesilberte Papier mit einer alkoholischen Gallussäurelösung übergoss; es färbten sich die unbelichteten Theile sofort intensiv braungelb, während die belichteten vollkommen farblos blieben.

Dieses Verhalten des Papieres kann zu Täuschungen bei der Prüfung der Lichtempfindlichkeit von Präparaten auf Papier Veranlassung geben und muss bei Versuchen dieser Art berücksichtigt werden.

ACHTZIGSTES CAPITEL.

ÜBERTRAGUNG VON ZEICHNUNGEN U. S. W. MITTELS JOD-, SCHWEFEL-, PHOSPHOR-, QUECKSILBER- UND ANDEREN DÄMPFEN.

Obschon die in diesem Capitel beschriebenen Proceduren mit einer Lichtwirkung unmittelbar nicht zusammenhängen, so stehen sie dennoch in naher Beziehung zu den Moser'schen Hauchbildern (s. Bd. I, Abth. I, S. 182) einerseits und den Daguerreotypen und verwandten Methoden andererseits.

Am 25. October 1847 legte Niepce de St. Victor der Pariser Academie eine Abhandlung über „Uebertragung von Zeichnungen jeder Art mit Jod-, Schwefel-, Phosphor-Dämpfen u. s. w." vor. Er beschrieb die merkwürdige Eigenschaft der Joddämpfe, sich vorzüglich an den schwarzen Partien einer Zeichnung, eines Kupferstiches oder einer gedruckten Schrift[1]) zu verdichten. Setzt man ein bedrucktes Blatt durch 10 Minuten (bei 15—20 Grad C.) den Dämpfen von Jod aus, legt es alsdann auf ein mit Stärkeüberzug versehenes und mit schwefelsäurehaltigem Wasser befeuchtetes Papier, so wird ein deutliches Bild von blauer Jodstärke von ausserordentlicher Reinheit erhalten, die aber beim Trocknen mit der Zeit verschwindet[2]). Von demselben Blatte kann man mehrere Abzüge machen und die letzten sind immer die schärfsten. Deckt man eine Stelle der Zeichnung mit Gummi arabicum, so nimmt sie kein Jod auf. Man kann auch Kupferstiche mit demselben Process auf Milchglas u. s. w. übertragen. (Sowohl das bedruckte Papier als das Jod sollen trocken sein.)

Wie Niepce am 28. März 1853 der Pariser Academie mittheilte, können diese mittels Joddampf übertragenen Bilder haltbar gemacht

1) Einerlei ob die Tinte fett oder wässerig ist. — Am leichtesten nehmen die schwarzen Striche das Jod auf, wenn man die Zeichnung vor dem Jodiren einige Minuten durch ammoniakalisches, dann mit Schwefel- oder Salzsäure leicht angesäuertes Wasser zieht und trocknet.

2) Eine Schicht Firniss dient als Schutz.

werden, wenn man sie in Silbernitrat taucht, wo die Jodstärke Jodsilber bildet, welches nach kurzer Belichtung mittels Gallussäure oder Pyrogallussäure geschwärzt wird.

Die den Joddämpfen ausgesetzten Zeichnungen können auch auf metallische Silberplatten angepresst werden (5—6 Minuten), setzt man dann die Platte Quecksilberdämpfen aus, so erhält man ein der Daguerreotypie ähnliches Bild. — Bei Uebertragung auf Kupferplatten verfährt man ebenso, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Kupferplatte nach Vollendung der Copie nicht Quecksilberdämpfen, sondern den Dämpfen von auf 40—50 Grad C. erwärmtem Ammoniak ausgesetzt wird (2—3 Minuten); das Bild erscheint schwarz und widersteht der Reibung gut.

Auch auf Eisen, Blei und Zinn lassen sich durch das angeführte Verfahren Bilder hervorbringen, jedoch gelang Niepce die Fixirung nicht.

Eine zweite merkwürdige Eigenschaft des Jod besteht darin, dass sich seine Dämpfe an allen hervorspringenden Punkten und Kanten eines Körpers anhängen, z. B. lassen sich trockene Stempel vollkommen hiermit abformen.

Taucht man einen Kupferstich mehrere Minuten in Jodwasser und wäscht mit reinem Wasser ab, so gibt er auf Stärkepapier einen scharfen Abdruck, genau so wie nach dem Dämpfen mit Jod. Ein jodirter Kupferstich zwischen zwei Metallplatten gelegt, gibt auf beiden Platten eine Copie.

Aehnlich wie Jod verhalten sich Chlorgas (schwächer als Joddampf), Dämpfe von Phosphor, Salpetersäure, verbrennender Schwefel. — Ein Kupferstich, der den Dämpfen von langsam verbrennendem Phosphor ausgesetzt wird, lässt sich leicht auf eine Kupferplatte übertragen, nur muss man die Platte zum Hervorrufen des Bildes bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakdämpfen aussetzen, da unmittelbar nach dem Abnehmen des Originals kein Bild sichtbar ist. Arbeitet man mit einer Silberplatte, so muss man Quecksilberdämpfe benutzen.

Wie Jod und Phosphor, so hängen sich auch Schwefeldämpfe vorzugsweise an den schwarzen Stellen einer Zeichnung fest. Erhitzt man den Schwefel nahe zum Entzünden, und setzt den sich entwickelnden Dämpfen einen Kupferstich ca. 5 Minuten aus, presst ihn (10 Minuten) auf eine Kupferplatte, so entsteht eine sehr scharfe haltbare Copie. Dies ebenso leichte als wichtige Experiment ist besonders zu beachten, weil die durch Schwefeldampf hervorgebrachte Zeichnung dem Scheidewasser widersteht; jedoch bietet sie keinen gehörigen Widerstand für das Einätzen der Zeichnung.

Auripigment (Schwefelarsen) wirkt wie Arsen. Quecksilberchlorid gibt ein positives Bild, wenn man die Zeichnung auf Kupfer überträgt. Setzt man die Platte Ammoniakdämpfen aus, so erscheint das Bild besser und ist fixirt.

Salpetersäure und Salzsäure-Dämpfe äussern eine dem Jod entgegengesetzte Wirkung bei ihrer Einwirkung auf bedruckte Blätter.

Aehnlich wie gegen Joddämpfe verhalten sich Kupferstiche, Lithographien u. s. w. gegen Dämpfe von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Diese condensiren sich an den bedruckten Stellen und können auf ein mit Bleisalzen getränktes Papier übertragen werden (Gérardin[1]).

Merget benutzte die Beobachtung, dass Quecksilberdämpfe ein mit Silber-, Gold- oder Palladium-, Platin- oder Iridiumlösungen imprägnirtes Papier (unter Ausscheidung von metallischem Silber) schwärzen, zur Herstellung von Pausen nach Zeichnungen. Wird ein positives photographisches Silberbild (Glasdiapositiv oder Papierbild) Quecksilberdämpfen ausgesetzt, so amalgamirt sich an den Bildstellen das metallische Silber mit dem Quecksilber; presst man ein mit Edelmetallsalzen (z. B. ammoniakalischer Silberlösung) imprägnirtes Papier an dieses amalgamirte Silberbild, so wird am Papier metallisches Silber (resp. Gold, Platin) durch das allmählich wieder entweichende Quecksilber reducirt und es entsteht eine Copie[2]).

Merget[3]) versuchte (1873) auch Platinbilder auf indirectem Wege mittels Eisensalzen herzustellen.

Er benutzte zu seinen Versuchen Lösungen von Platinchlorid mit Eisenchlorid und Weinsäure; damit präparirtes Papier gab, unter einem Negative der Lichtwirkung ausgesetzt, weisse Ferrochloridbilder auf gelbem Grunde. Das zerfliessliche Ferrochlorid zog Feuchtigkeit aus der Luft an und sollte in diesem Zustande bei gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilberdämpfen die Reduction des Platins vollführen. Die auf diese Weise erhaltenen Bilder wusch er zur Entfernung der Eisensalze mit schwach angesäuertem Wasser.

Ausser den Quecksilberdämpfen wendete Merget bei seinen Versuchen auch Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Joddämpfe als Entwickler an. Die Bedingungen des Erfolges liegen übrigens nach Merget nicht nur in der mehr oder minder glücklichen Wahl der empfindlichen

---

1) Horn's Phot. Journ. Bd. 7, S. 87 und 94. Kreutzer's Jahresber. für Photogr. f. 1857. S. 492.

2) Phot. Corresp. 1872. S. 83.

3) Phot. Corresp. 1873. Bd. 10, S. 105. Pizzighelli und Hübl, Platinotypie. 1883. S. 16.

Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Eigenschaft der empfindlichen Schichten.

Sollen Abdrücke durch directe oder indirecte Reduction der Salze von Edelmetallen hergestellt werden, so hängt, nach Merget, die Kraft des Farbentones auch wesentlich von dem Korn der empfindlichen Schicht ab. Dieses lässt sich entweder durch entsprechende Wahl des Papieres, oder durch Zusatz gewisser Substanzen erreichen, die fein krystallinisch oder pulverig, dabei unlöslich sind, und deren Partikelchen zwischen den Theilchen der lichtempfindlichen Substanz eingelagert sind.

Dieses von Merget angegebene Verfahren der indirecten Erzeugung von Platinbildern scheint über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen zu sein, der Herausgeber sah jedoch sehr hübsche, vom Erfinder dieses Verfahrens hergestellte Druckproben.

Versuche zur Anwendung der Niepce'schen Beobachtungen in der Heliogravure. — Atmographie. — Mercurographie.

H. Garnier und Salomon beschäftigten sich in den fünfziger Jahren mit der Ausnutzung der von Niepce gefundenen Reactionen zur Heliogravure. Schon im Jahre 1855 veröffentlichten sie (Dingler's Journ. 1855. Bd. 136, S. 208) ihren Quecksilberprocess. Die zu copirende Zeichnung wurde durch einige Minuten Joddämpfen ausgesetzt, dann auf eine Kupfer- oder Messingplatte gelegt. An den Strichen der Zeichnung condensirten sich Joddämpfe, welche von dort auf die Platte übergingen. Das Jodkupfer amalgamirte sich beim Reiben mit einem Quecksilber-Tampon oder Wattebausch leicht, nicht so Kupfer. Walzte man eine solche Platte mit fetter Farbe ein, so haftete diese nicht am Amalgam, sondern nur an den frei gebliebenen Stellen; die aufgetragene fette Farbe diente als Aetzgrund für die Aetze mittels saurer Silberlösung[1]). Das Verfahren kam nie zur ausgedehnteren Ausführung. Garnier selbst schlug in der Folge ein anderes Verfahren der Heliogravure (Chromate und Gummi) ein (s. Bd. IV Pigmentverfahren und Heliogravure).

Später beschrieb Garnier eine Reproductionsmethode, welche er Atmographie nannte[2]). Man nimmt eine gravirte Kupferplatte und füllt die Gravirung mit Albuminpulver aus; andererseits vertheilt man

1) Die interessanten Einzelheiten dieses Verfahrens s. Cosmos, revue encyclop. März 1855; auch Kessler's Photographie auf Stahl, Kupfer und Stein. 1856. S. 31. Später von Villon genauer beschrieben und ergänzt (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443).

2) Journal de l'Industrie photogr. 1887. S. 184. Die viel ältere Originalmittheilung stand mir nicht zur Verfügung. (Anm. d. Verf.)

auf einer Holzplatte einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure und setzt die erwähnte Kupferplatte während 10—15 Secunden den Dämpfen der Säure aus (Distanz von der Holzplatte $^1/_2$ cm). Die Fluorwasserstoffsäure verdichtet sich im Albuminstaub, ohne das Metall anzugreifen. Andererseits breitet man über ein Papier oder eine Metallfläche eine Schicht Borax oder Zucker aus und bringt diese durch einige Secunden in innigen Contact mit der den Dämpfen ausgesetzten Platte. Unter der Einwirkung der Fluorwasserstoffdämpfe bildet sich ein zerfliessliches Natriumfluorbarat und der Zucker wird klebrig; staubt man nun ein trockenes Pulver auf diese Fläche, so entsteht sofort ein Einstaubbild. Man soll dieses Bild mit einer Collodionschicht überziehen und ablösen können oder auch eingebrannte Emailbilder dadurch herstellen können. Bertin (a. a. O.) hatte mit diesem Verfahren gelungene Vorlesungsversuche gemacht.

Unter dem Namen Mercurographie beschrieb A. M. Villon[1]) (Traité pratique de Photogravure au Mercure ou Mercurographie. 1891. Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443; ferner s. Bolas, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 565) ein Copirverfahren mit Quecksilber.

Der Grundgedanke der Mercurographie beruht auf folgenden Principien: 1. Das Quecksilber besitzt die Eigenschaft, alle Metalle oder Legierungen, mit Ausnahme des Eisens oder Platins, anzugreifen und mit denselben Amalgame zu bilden. 2. Die amalgamirten Stellen einer Metallplatte haben die Eigenschaft, die Druckerschwärze nicht anzunehmen. Der Autor gibt hierzu folgende Vorschriften an: Auf eine gut polirte Zinkplatte zeichnet man mit einer Tinte, bestehend aus: 50 Wasser, 50 Alkohol, 20 Sublimat, 25 Zucker und 25 Glycerin; oder: 100 Wasser, 10 Sublimat, 10 Quecksilbercyanid, 20 Zucker und 5 Anilinfarbe. Er empfiehlt auch trockene quecksilberhaltige Kreide. Die damit hergestellten Zeichnungen erscheinen glänzend weiss auf dem grauen Zinkgrunde, wenn die Tinte nicht gefärbt war. Dann wird die Platte an den Rändern und auf der Rückseite mit fettem Firniss überzogen und in das Aetzbad gebracht, bestehend aus 1000 Wasser und 35 Salpetersäure von 36 Grad B. Im Anfange wird nur das Quecksilber angegriffen; das Zink bleibt ausgespart, bis man schon eine gewisse Tiefe der Aetzung wahrnimmt, dann erst beginnt dieses angegriffen zu werden. Nun wird es herausgenommen, gewaschen und mit folgender Schwärze eingewalzt:

---

1) Traité pratique de Photogravure au Mercure ou Mercurographie. Par A. M. Villon, Ingénieur chimiste. Paris 1891. Gauthier Villars et fils. — Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443.

100 Vaseline, 12 Wachs, 5 Leinöl und 5 Lampenschwarz. Diese Druckfarbe haftet nur an den erhabenen Zinkstellen, und man ätzt nun weiter bis zur nöthigen Tiefe. Für Reliefplatten ätzt man nicht in Salpetersäure, sondern in 1000 Wasser mit 45 Salzsäure von 20 Grad B. Jetzt werden die Quecksilbertheile nicht angegriffen, sondern die Zinkstellen. Nach 10—12 Minuten Einwirkung wird gewaschen, getrocknet und mit einem Schwamme übertupft, welcher mit einer Lösung von 100 Wasser, 5 Salpetersäure und 1 Silbernitrat befeuchtet wurde. Um das Quecksilber zu entfernen, wäscht man dann und schwärzt ein mit: 100 Vaseline, 50 Harz, 15 gelbes Wachs, 10 Paraffin und 10 Lampenschwarz, worauf weiter geätzt wird. (Man erhält auf diese Weise Hochdruck-Clichés.)

Für lithographische Gravure (Flachdruck?) zeichnet man mit der Quecksilbertinte und schwärzt dann die Platte mit folgender Farbe ein: 10 gelbes Wachs, 10 Ceresin, 5 Gummilack, 5 Harzseife, 1 Leinöl, 5 Lampenschwarz und 5 Terpentinöl. Diese Farbe hält nur auf dem Zink, nicht auf der Zeichnung, und man kann nun die Platte nach den Methoden des Zinkflachdruckes weiter verarbeiten (s. a. a. O.). In ähnlicher Weise können Uebertragungsmethoden vom Papier auf Zink ausgeführt werden (s. a. a. O.).

Photographien, Phototypien oder Heliogravuren lassen sich nach Villon auf folgende Weise übertragen: Die Originalgravure wird eingeschwärzt mit 40 Wachs, 30 Harz, 20 Harzseife und 10 Quecksilberjodid. Die Platten müssen verstählt sein, da diese Farbe das Zink und Kupfer angreift. Man macht einen Abzug auf Uebertragungspapier und überträgt ihn wie gewöhnlich auf eine andere Platte. Nach 2 oder 3 Stunden wäscht man mit Terpentinöl die Farbe weg und findet nun die Zeichnung verkehrt als Amalgam vor. Statt Jodquecksilber kann man mit Vortheil Cyanquecksilber in Anwendung bringen. Auch Phosphor gibt gute Resultate in folgender Farbe: 100 Vaseline, 3 Phosphor, 10 Unschlitt, 10 Harz und 5 Lampenschwarz. Man legt das Papier auf die Kupferplatte, darüber ein Stück Tuch, setzt es bei 30 Grad C. einer leichten Pressung aus, lässt $2^1/_2$ Stunden in Contact, hebt dann das Papier ab und wäscht mit Terpentinöl. Die Zeichnung erscheint dann schwarz, da sich Phosphorkupfer gebildet hat. Man reibt mit Quecksilberwatte ein oder man exponiert sie Quecksilberdämpfen bei 100 Grad C. durch 3 bis 4 Stunden. Man kann damit auch einen autographischen Druck auf Leimpapier mit dieser Phosphorfarbe nehmen und ihn auf die Kupferplatte übertragen. Ebenso kann man auf die gewöhnliche Weise Photogravuren mit autographischem Papiere übertragen, dann mit Sublimat einstauben oder besser mit Cyanquecksilber.

Um Phototypien zu übertragen, kann man alle vorgenannten Methoden anwenden, indem man die eingeschwärzte Platte mit Harzpulver einstaubt, erwärmt, nach dem Erkalten platinirt oder die Platte mit Jod- oder Phosphordämpfen behandelt, dann mit Terpentin wäscht und mit Quecksilber einreibt, oder indem man die eingeschwärzte Platte mit einer 5procentigen Lösung von Cyanquecksilber übergeht und wäscht, dann die Schwärze entfernt und nach den oben beschriebenen Methoden weiter verfährt.

Villon arbeitete eine Methode der directen Heliogravure mit Quecksilber aus (Photogravure au Mercure. 1891; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 443). Er breitete auf einer gekörnten Kupferplatte folgende Lösung aus: 1000 Wasser, 150 Zucker, 10 Glycerin und 75 Ammonbichromat, trocknete dann und belichtete unter einem Negative 3 Minuten in der Sonne, staubte dann mit feingepulvertem Jodquecksilber ein, welches nur an den nicht belichteten Stellen haftet. Man kann hierzu auch Sublimat oder Cyanquecksilber verwenden. Nach 1 bis 2 Stunden wäscht man mit heissem Wasser, welches die Zuckerlösung entfernt und die Amalgamzeichnung zurücklässt, die dann wie oben behandelt wird.

Schliesslich empfiehlt Villon noch besonders folgendes Verfahren: Auf starkem Papiere oder auf Blech oder einer Glasplatte breitet man folgende Lösung aus: 1000 destillirtes Wasser, 300 Eiweiss, 30 Gummi arabicum, 20 Candiszucker, 30 Glycerin und 50 Ammonbichromat, lässt 2 Stunden bei 35 Grad C. im Dunkeln trocknen, exponirt unter einem Negative 5 Minuten im Schatten und legt die Platte sofort in heisses Wasser. Die nicht belichteten Stellen werden dadurch klebrig, halten ein Pulver fest, bestehend aus: 40 Jodquecksilber, 50 Cyanquecksilber und 10 Quecksilberchromat. Man legt sie nun auf die zu gravirende Kupfer- oder Zinkplatte, presst sie gut an und lässt 12 Stunden ruhen, wonach die Zeichnung als Amalgam sich vorfinden wird. Man schwärzt nun mit lithographischer Farbe ein, welche auf den nackten Stellen haftet, die Zeichnung aber frei lässt, und ätzt dann wie oben angegeben wurde.

Diese Verfahren können auch behufs Glasätzung oder Glasvergoldung oder -Versilberung Anwendung finden, haben aber bisher nur theoretisches Interesse, weil sie mit den Heliogravure-Verfahren mittels Chromat-Gelatine oder Asphalt nicht concurriren können.

EINUNDACHTZIGSTES CAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE METHODEN MITTELS ASPHALT.

Als Asphalt oder Bitumen bezeichnet man gewöhnlich eine grosse Gruppe von in der Natur vorkommenden Körpern, welche schon äusserlich sehr verschiedene Eigenschaften besitzen; denselben entsprechend sind auch die Benennungen der einzelnen Arten verschieden, so z. B. Erdpech, Bergpech, Judenpech, schwarzes Erdharz, Bergtheer von tropfbarflüssiger und zähflüssiger Consistenz. Allen diesen Körpern ist nur das gemeinsam, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, eine bräunliche bis bräunlich schwarze Farbe und mehr oder minder einen ihnen eigenthümlichen bituminösen Geruch besitzen.

Die Benennung Asphalt entstammt dem griechischen Ausdruck für Erdpech ἡ ἄσφαλτος und bedeutet einen unveränderlichen Körper. A. R. v. Perger gibt in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften in Wien 1859, Bd. 35, S. 489, folgende Erklärung: „Es führt den Namen von dem „lacus asphalticus“, dem todten Meere, wo man es zuerst fand und in den Handel brachte; und dieses hat seine Benennung von ἀσφάλεια Sicherheit, Gefahrlosigkeit, ἀσφαλής feststehend, ἐν ἀσφαλεῖ in Sicherheit, weil sich in demselben leicht schwimmen lässt und viele Körper hier nicht untergehen, die in anderen Gewässern sinken.“

Das Vorkommen der Asphalte ist ein ziemlich häufiges, theils im reinen Zustande in grossen Lagern oder Gängen, theils mit Kalkstein, Sandstein oder mit Dolomiten, als bituminöses Gestein. Von eigentlichem Asphalt, d. h. Asphaltarten mit hohem Schmelzpunkt, bräunlich schwarzer Farbe, muscheligem Bruch, in Lagern ohne Gesteinsbildung sind bis jetzt als Fundorte von Bedeutung bekannt: das todte Meer in Syrien („syrischer Asphalt“, auch Judenpech genannt; ist die beste Sorte für photographische Zwecke), ferner die Insel Trinidad an der Küste von Venezuela und die Insel Cuba. Die in Europa vorfindlichen Erdharze sind dem Asphalt nur theilweise ähnlich. Der künstliche

Asphalt entsteht durch Erhitzen von Steinkohlentheer; er ist eigentlich Steinkohlenpech, ist wenig lichtempfindlich und wird photographisch nicht verwendet.

I. Chemische Zusammensetzung der Asphalte.

Dr. Kayser hat syrischen Asphalt, Asphalt von Trinidad, von Bechelbronn, von Maracaibo, von Barbadoes, besonders genau aber die beiden ersteren untersucht.[1]) Er fand die merkwürdige Thatsache, dass der Asphalt keinen Sauerstoff (entgegengesetzt der bis dahin geltenden Ansicht) enthält, sondern aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel neben kleinen Mengen Stickstoff und Aschenbestandtheilen besteht. Die Asphalte vom todten Meere, Trinidad, Maracaibo sind als geschwefelte Kohlenwasserstoffe zu betrachten, die von Bechelbronn, Barbadoes als geschwefelte Kohlenwasserstoffe in flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen gelöst.

Besonders wichtig sind die im Handel vorzugsweise vorkommenden und photographisch verwendeten Asphaltsorten von Syrien und Trinidad.

Die elementare Zusammensetzung derselben ist folgende:

	Syrischer Asphalt	Asphalt von Trinidad
Kohlenstoff . . .	80,0 Proc.	78,8 Proc.
Wasserstoff . . .	9,0 „	9,3 „
Schwefel	10,0 „	10,0 „
Aschenbestandtheile	0,6 „	0,5 „
Stickstoff	0,4 „	1,4 „

Die anderen Asphaltsorten sind ähnlich zusammengesetzt. Alle Sorten sind theilweise löslich in Weingeist, Aether, mehr in Benzol, vollständig und leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und verschiedenen Erdölarten; unlöslich in Kali- oder Natronlauge, gleichviel ob diese verdünnt oder concentrirt, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme angewendet werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird Asphalt nur beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefeliger Säure angegriffen und zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit gelöst. Concentrirte Salpetersäure wirkt, selbst in der Wärme, wenig ein.

Der syrische Asphalt kommt im Handel in grossen Stücken vor, welche häufig kleine Klümpchen erdiger Substanzen einzuschliessen, welche aus kohlensaurem Kalk, Gyps, Thon und Sand bestehen, oft mit Wasser in breiartiger Consistenz. Er fängt bei 135 Grad C. zu

---

1) R. Kayser, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte. Nürnberg 1879. — Phot. Corresp. 1879. S. 168.

schmelzen an. Der Asphalt von Trinidad kommt ebenfalls in grossen Stücken vor, welche jedoch die erdigen Einschlüsse nicht zeigen. Schmelzpunkt 130 Grad C. Denselben Schmelzpunkt hat Asphalt von Maracaibo. Der von Barbadoes schmilzt bei 110 Grad C.

Durch aufeinanderfolgendes Ausziehen des Asphaltes mit siedendem Alkohol, Aether und Chloroform wurden verschiedene Bestandtheile des Asphaltes getrennt, welche sich in der chemischen Zusammensetzung und dem photographischen Verhalten unterscheiden.

Der syrische Asphalt enthielt:

a) in siedendem Alkohol (spec. Gew. 0,835) löslich 4,0 Proc. von der Formel $C_{32}H_{46}S$;

b) in Aether löslich 44,0 Proc. von der Formel $C_{64}H_{92}S_3$;

c) in Aether unlöslich, in Chloroform löslich von der Formel $C_{32}H_{42}S_2$.

Der Bestandtheil *a* war gelb ölig von intensiv bituminösem Geruch, wenig in kaltem, leichter in siedendem Weingeist, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Terpentinöl. Der Theil *b* ist in kaltem und siedendem Alkohol unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln löslich; die braunschwarze harzige, geruchlose Masse schmilzt bei 65 Grad C.; *c* ist eine braungelbe Farbe mit grüner Fluorescenz; die Lösung in Chloroform wird durch Aether gefällt.

Der Asphalt von Trinidad enthielt:

a) in Alkohol löslich 5,0 Proc. von der Formel $C_{20}H_{30}S$;

b) in Aether löslich 57,0 Proc. von der Formel $C_{23}H_{34}S$;

c) in Aether unlöslich, in Chloroform löslich $C_{32}H_{42}S_2$.

Diese drei Bestandtheile verhalten sich ganz so wie jene der vorigen Sorte; *b* schmilzt bei 54 Grad C., *c* bei 150 Grad C.

Durch seine Eigenschaft, im Lichte eine gewisse Schwerlöslichkeit anzunehmen in solchen Lösungsmitteln, in welchen er sich vor der Lichteinwirkung leicht löste, wird der Asphalt in der Photographie verwendbar. Die photographischen Eigenschaften des Asphaltes wurden zuerst von Niepce im Jahre 1814 erkannt und für photographische Zwecke verwendet. Erst in neuester Zeit jedoch hat die Verwendung des Asphaltes für die photographischen Druckverfahren angefangen, grössere Bedeutung zu gewinnen, obwohl bis jetzt sowohl über die hierzu geeigneten Asphaltarten als auch über deren Behandlungsweise weit auseinandergehende Ansichten vorhanden sind, was wohl in erster Linie der bisherigen völlig unrichtigen Auffassung von der chemischen Zusammensetzung der Asphalte sowie der Unbekanntschaft mit ihren näheren Bestandtheilen und deren Eigenschaften zuzuschreiben ist. Man nahm seither an, dass unter dem Einfluss des Lichtes eine Oxydation des Asphaltes stattfände und dass dieser oxydirte Asphalt seine Löslich-

keit eingebüsst habe, augenscheinlich von der Annahme beeinflusst, dass der Asphalt selber als Oxydationsproduct erdölartiger Körper, d. h. schwerer Kohlenwasserstoffe, zu betrachten sei. Da besonders durch die angeführten Untersuchungen des syrischen Asphaltes und des Asphaltes von Trinidad — und es sind dieses die Asphaltsorten, welche im Handel vorzugsweise vorkommen und die gedachte photographische Verwendung finden — nachgewiesen ist, dass diese Asphalte überhaupt keinen Sauerstoff enthalten, sondern als geschwefelte Kohlenwasserstoffe zu betrachten seien, so erscheint die Annahme einer Oxydation bei Belichtung des Asphaltes weniger wahrscheinlich, wenngleich auch noch nicht völlig ausgeschlossen. Um dieser Frage experimentell näher zu treten und vielleicht ihre Beantwortung zu finden, wurden von Dr. Kayser nachstehende Versuche angestellt: Es wurden 5,0 g ausgesuchte Stücke syrischen Asphaltes in 200 g reinem Chloroform gelöst und mit dieser Lösung vorher genau gewogene Glasplatten auf einer Seite übergossen, nach dem Verdunsten des Chloroforms wurden die mit dem zurückgegebliebenen Asphalt überzogenen Glasplatten bei 100 Grad C. in einem dunklen Raume bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Asphaltschicht liess das Licht mit hellbrauner Farbe durch und war nach dem Trocknen noch sehr leicht löslich in Terpentinöl und in einem Gemisch von 2 Thl. Terpentinöl und 1 Thl. Baumöl. Die so hergestellten, mit Asphalt überzogenen Glasplatten blieben alsdann mehrere Tage dem Tageslicht, oft sogar dem directen Sonnenlichte ausgesetzt; sie wurden während dieser Zeit täglich zweimal und zwar um 12 Uhr Mittags und um 5 Uhr Nachmittags gewogen, wobei noch bemerkt werden mag, dass diese Belichtungsversuche im Monat Juni angestellt wurden, also in einem Monat mit durchschnittlich intensivem Tageslichte.

In keinem Falle konnte eine bemerkbare Gewichtsveränderung, weder Verminderung, noch Vermehrung, an den asphaltirten Glasplatten beobachtet werden, selbst nicht nach 72stündiger Exposition, nach welcher die Asphaltschicht in dem angegebenen Gemisch von Terpentinöl und Baumöl unlöslich geworden war. Da nun die Menge des auf den Glasplatten befindlichen Asphaltes zwischen 3—5 dg schwankte, so musste eine auch nur wenig erhebliche Einwirkung des Sauerstoffes der Luft sich durch eine Gewichtsveränderung bemerkbar machen, besonders wenn eine wirkliche Oxydation, d. h. Uebergang von Sauerstoff in die Asphaltsubstanz stattgefunden hätte; da somit von einer durch die Einwirkung des Lichtes bewirkten Oxydation des Asphaltes nicht wohl gesprochen werden kann, so bleibt kaum eine andere Erklärung übrig, als dass durch die Einwirkung des Lichtes molekulare Umlagerungen in den Bestandtheilen des Asphaltes vor sich gehen, wodurch

die physikalischen Eigenschaften desselben verändert werden. Analoge Beispiele von der Einwirkung des Lichtes sind nicht wenige bekannt; z. B. bietet die Umwandlung von Anthracen in Paranthracen durch das Sonnenlicht ein Beispiel dafür, wie ein Körper durch das Licht seine Löslichkeit verliert, in einen isomeren oder polymeren Körper übergeht und ausserdem chemischen Agentien gegenüber ein gänzlich anderes Verhalten erlangt; besonders passend erscheint das angeführte Beispiel noch dadurch, dass, so wie durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt das Paranthracen wieder in Anthracen übergeht und seine Löslichkeit zurück erlangt, auch unlöslich gewordener Asphalt durch Erhitzen bis zum Schmelzen wieder löslich wird. Bekannt ist ferner das Entstehen gefärbter, harzartiger Körper in den das Petroleum des Handels bildenden Kohlenwasserstoffen bei völligem Abschluss von Luft unter der Einwirkung des Lichtes, besonders schnell und intensiv unter Einwirkung des directen Sonnenlichtes. Ob im Petroleum das Entstehen solcher harzartiger Körper nicht vielleicht mit dem, wenn auch sehr geringem Schwefelgehalte desselben zusammenhängt, muss zur Zeit noch unbeantwortet bleiben.

Wie L. Schrank in der Phot. Corresp. 1871, S. 36, angibt, exponirte Chevreul eine Asphaltschicht im luftleeren Raum dem Sonnenlicht und sah, dass die Veränderung des Asphaltes dadurch gehemmt war. Er folgerte daraus, dass der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spiele und versprach zu untersuchen, in welcher Weise der Sauerstoff der Luft auf den Asphalt einwirke. Da S. Valenta (Phot. Corresp. 1891. S. 372) bestätigte, dass bei dem Unlöslichwerden des Asphaltes im Lichte eine sauerstoffhaltige Atmosphäre zugegen sein muss, so ist die Theorie Dr. Kayser's zweifelhaft.

Die Einwirkung des Lichtes auf den Asphalt, respective seine Bestandtheile beschränkt sich jedoch nicht allein auf dünne Schichten der von ihrem Lösungsmittel befreiten Substanz, sondern erstreckt sich auch auf dieselbe, so lange diese sich noch in Lösung befindet. Setzt man ein mit einer mässig concentrirten filtrirten Lösung von Asphalt in Terpentinöl, oder in einem filtrirten ätherischen Auszug des Asphaltes oder nur mit dem in Aether unlöslichen Theil allein, in Terpentinöl oder Chloroform gelöst, gefülltes, wohl verschlossenes Gefäss von weissem Glas einige Zeit dem Sonnenlichte aus, so treten allmählich harzartige Ausscheidungen auf, welche ihre Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel verloren haben, der grössere Theil dieser Ausscheidungen setzt sich an den Glaswandungen fest, ein kleinerer Theil bleibt in der Lösung suspendirt. Lösungen von Asphalt und Asphaltbestandtheilen werden demnach im Dunkeln aufzubewahren sein, da besonders die

suspendirten Theile für die photographische Verwendung schädlich sein dürften. (Vergl. S. 596.)

Da die Untersuchung der Asphalte von Syrien und Trinidad gezeigt hat, dass dieselben aus mehreren, mindestens drei verschiedenen zusammengesetzten geschwefelten Kohlenwasserstoffen (in Alkohol löslich, in Aether löslich, in Aether unlöslich) bestehen, so war nun zu entscheiden, ob sämmtliche Bestandtheile die Träger der photochemischen Eigenschaften des Asphaltes, oder ob es nur einzelne derselben seien, welchen dieselben zukommen.

Es wurden Lösungen der drei isolirten Bestandtheile des Asphaltes aus Syrien und von Trinidad hergestellt (5 Theile in 200 Thl. Chloroform), mit denselben Glasplatten übergossen, drei Stunden im Sonnenlichte exponirt und im Dunkeln mit dem mehrfach erwähnten Oelgemisch behandelt und zwar so, dass die Glasplatten damit mehrmals übergossen und dann der Einwirkung derselben einige Minuten überlassen wurden. Hierauf wurde das Lösungsmittel abfliessen gelassen und mit Petroleumäther nachgewaschen.

Es zeigte sich, dass der im Alkohol lösliche ölige Theil unverändert und löslich geblieben war. Der in Aether lösliche Theil war theilweise und unvollständig unlöslich geworden, der in Aether unlösliche Theil war gänzlich unlöslich geworden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Träger der lichtempfindlichen Eigenschaft der beiden Asphaltarten die im Aether löslichen und unlöslichen Bestandtheile sind, dass diese Eigenschaft jedoch in hervorragendem Grade dem in Aether unlöslichen, in beiden Asphalten vorkommenden Körper von der Zusammensetzung $C_{32}H_{42}S_2$ zukommt. Da nun der syrische Asphalt von dieser Substanz 52 Proc. und der Asphalt von Trinidad nur 38 Proc. enthält, so ist der syrische Asphalt als der mehr lichtempfindliche von beiden anzusehen, ein Schluss, der auch durch den Versuch seine Bestätigung findet; denn setzt man Glasplatten dem Sonnenlichte aus, von denen die einen mit syrischem, die anderen mit Asphalt von Trinidad überzogen sind und prüft in kurzen Intervallen ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, so findet man stets, dass die ersteren bereits Unlöslichkeit zeigen, während die letzteren noch löslich sind. Für die Praxis des photographischen Verfahrens wird auf Grund der angeführten Beobachtungen der syrische Asphalt vorzuziehen sein, wenn man nicht, wie wahrscheinlich, in Zukunft erst aus demselben die in Weingeist und Aether löslichen Bestandtheile durch Behandlung mit Aether entfernen wird, um nur den die stärkste Lichtempfindlichkeit besitzenden Asphaltbestandtheil zu verwenden.

Nicht uninteressante Resultate ergab Dr. Kayser's spectroskopische Untersuchung der Absorptionsspectra der in Chloroform gelösten Asphalte. Der syrische Asphalt sowie der Asphalt von Trinidad absorbiren das ganze violette Ende des Spectrums und geben drei Absorptionsstreifen zwischen *E* und *D*. Diese letzteren zeigen sich aber nicht mehr, sobald der Asphalt mit Aether vollständig extrahirt war. Auch zeigen sie sich nicht beim Asphalt von Bechelbronn und beim Steinkohlentheerasphalt. Auf diese Weise kann der Asphalt spectroskopisch geprüft werden.

Da Kayser nicht Studien über die chemische Wirkung des farbigen Lichtes, respective des Sonnenspectrums auf den Asphalt gemacht hat, so bringen wir hier die Angabe Drapers in Erinnerung. Draper hatte westindisches Erdpech in Benzin gelöst, auf Glas aufgetragen, getrocknet, 5 Minuten im Spectrum belichtet und mit Benzinalkohol entwickelt. Der Anfang der Lichtwirkung zeigte sich unterhalb der Linie *A* (also im Roth), ihr Ende jenseits *H* (also bis in's Violet). Jeder Strahl des Spectrums wirkt; das Bild ist continuirlich, mit Ausnahme der Stellen, wo die Fraunhofer'schen Linien liegen.

II. Allgemeine Bemerkungen über die Verwendung des Asphaltes in der Photographie.

Die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes hat besondere Bedeutung erlangt, weil dieser Körper im Lichte unlöslich in verschiedenen Lösungsmitteln wird, welche den unbelichteten Asphalt leicht aufzulösen vermögen. Die eigenthümliche braunschwarze Farbe des Asphaltes bleibt dem unlöslich gewordenen Asphalt erhalten, so dass man dunkle Bildstellen erhält, welche auf weissem Papier wohl nur mittelmässige Copien liefern[1]), aber sich durch ihre enorme Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien auszeichnen. Die grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien macht den Asphalt hervorragend geeignet als Aetzgrund zu dienen; Asphaltbilder auf Metall, Stein, Glas u. s. w. können ohne grosse Schwierigkeit eingeätzt werden und liefern photographische Aetzbilder von grosser Schärfe und vielseitiger Verwendbarkeit in der Drucktechnik, sowie zur Decoration von Flächen.

---

1) Ueberstreicht man Papier mit lichtempfindlicher Asphaltlösung, trocknet, belichtet unter einem Negativ, entwickelt mit Terpentinöl und spült mit Wasser nach, so erhält man ein bräunliches Bild mit tonigen Lichtern, welche allerdings nicht brillant, aber immerhin bemerkenswerth sind. A. v. Perger legte solche Bilder am 7. April 1859 der Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien vor (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Cl. 1859. Bd. 35. S. 489).

Man copirt den Asphalt direct durch die Schichte hindurch (Uebertragungsmethoden von Asphaltbildern auf andere Flächen werden kaum ausgeübt, s. u.). Selbstverständlich darf die Schichte in diesem Falle nicht allzudick sein, weil sich sonst die Lichtwirkung nur sehr schwierig oder gar nicht durch die ganze Masse hindurch erstreckt und deshalb die Asphaltbilder beim späteren Waschen (Entwickeln) mit Terpentinöl oder dergl. unterwaschen werden.

Die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes steht leider sehr stark gegen jene der Chromatgemische (Pigmentpapier, Chromat-Gelatine, -Albumin, -Fischleim u. s. w.) zurück, so dass die Anwendung des Asphaltverfahrens trotz seiner grossen Vorzüge so ziemlich an die Verwendung von Sonnenlicht oder starkem elektrischen Licht gebunden ist, während schwaches zerstreutes Licht nur in zweiter Linie in Betracht kommt und leider oft eine mehrstündige, ja eintägige Belichtung und mehr erfordert.

III. Aeltere Versuche über Verwendung des Asphaltes zur Herstellung photographischer Clichés.

Die ältesten Versuche betreffs Verwerthung des Asphaltes zur Herstellung heliographischer Aetzungen rühren von Joseph Nicephore Niepce (Anfangs dieses Jahrhunderts, s. Bd. I, Abth. 1, S. 113 u. 116) her. Derselbe löste Asphalt in Lavendelöl, bedeckte damit Metallplatten, belichtete unter einer Zeichnung oder in der Camera obscura und entwickelte mittels eines Gemisches von 1 Thl. Lavendelöl mit 6 Thl. Petroleum[1]), worin sich nur die nicht belichteten Stellen auflösen, nicht aber die vom Lichte getroffenen.

Dieses Verfahren wurde lange Jahre nachher von seinem Neffen Niepce de Victor wieder aufgenommen, und zur Herstellung von heliographischen Druckplatten wesentlich vervollkommnet. Am 23. Mai 1853 legte er der Pariser Akademie seine erste Abhandlung über diesen Gegenstand vor und publicirte in einer Reihe von späteren Mémoires die fortschreitenden Verbesserungen, welche er daran angebracht. Wir folgen diesem Gange, da diese Arbeiten ihre Wichtigkeit nicht verloren haben.

Das Princip des Niepce'schen Verfahrens ist folgendes: Eine Stahlplatte, welche die Copie aufnehmen soll, wird mit einem empfindlichen Firniss überzogen; an denjenigen Stellen, wo dieser Firniss vom Lichte (bei Gegenwart von Sauerstoff) getroffen wird, wird er für ein

1) Im I. Bd., Abth. 1, S. 119 sind die genaueren Arbeitsvorschriften Niepce des Aelteren angegeben.

bestimmtes Lösungsmittel unlöslich, und dadurch, dass die vom Lichte nicht getroffenen Theile des Judenpechs durch Anwendung des Lösunngsmittels entfernt werden, erscheint das Bild. Da wo der Firniss aufgelöst ist, liegt das Metall mehr oder weniger frei und ist der Wirkung der Säuren zugänglich.

Die Platte wird nun wie eine gewöhnliche Stahlstichplatte geätzt und liefert alsdann beliebig viele Abdrücke.

Die Stahlplatte, welche das Bild aufnehmen soll, muss vor allen Dingen gut gereinigt werden. Dies geschieht am Besten, indem man sie zur Entfernung alles Fettes mit Kreidepulver abreibt und dann eine Mischung von 1 Theil Salzsäure auf 20 Theile Wasser darüber giesst, sofort mit reinem Wasser sorgfältig nachspült und trocknen lässt. Der Firniss haftet dadurch fester auf derselben.

Nach dem Reinigen trägt man mit einer lithographischen Lederwalze eine Auflösung von Asphalt in Lavendelöl auf, lässt den Ueberzug bei mässiger Wärme antrocknen und bewahrt die präparirte Platte sorgfältig vor Licht und Feuchtigkeit.

Um nun auf die so vorbereitete Platte ein Lichtbild zu übertragen, legt man ein auf Glas oder Wachspapier befindliches photographisches Positiv darauf, und lässt entweder directes Sonnenlicht oder diffuses Tageslicht einwirken. Directem Sonnenlicht wird die Platte eine Viertelstunde, diffusem Tageslicht eine Stunde ausgesetzt werden müssen.[1])

Wie schon erwähnt, ist überall, wo das Licht gewirkt hat, die Harzschicht unlöslich geworden, und bringt man jetzt das Lösungsmittel auf die Platte, so lösen sich diese Stellen nicht. Niepce wandte als Lösungsmittel zuerst eine Mischung aus

3 Theilen retificirtem Steinöl,
1 Theil Benzol

an. Man darf es jedoch nicht zu lange auf der Platte stehen lassen und muss seine Wirkung zur rechten Zeit durch Aufgiessen von Wasser unterbrechen. Nach sorgfältigem Abspülen mit reinem Wasser und Trocknen ist die Platte zum Aetzen bereit. Erst nach dieser Operation wird das Bild auf der Platte sichtbar sein; sollte es sich schon vorher, d. h. vor Anwendung des Lösungsmittels, zeigen, so ist dies ein Beweis, dass das Licht zu lange gewirkt hat und die Copie misslungen ist.

---

1) Es ist in der Praxis ein grosser Uebelstand, dass die Platten so ausserordentlich lange belichtet werden müssen, und die meisten später von Niepce angebrachten Verbesserungen beziehen sich auf Erzielung einer grösseren Empfindlichkeit der Harzschicht und dadurch ermöglichte Beschleunigung der Wirkung.

Die von Niepce Anfangs benutzte Aetze hatte folgende Zusammensetzung:

Salpetersäure von 36 Grad Bé.	1	Theil dem Volumen nach,
Destillirtes Wasser	8	„ „ „ „
Alkohol von 36 Grad Bé. . .	2	„ „ „ „

Der Zusatz von Alkohol ist nöthig, damit die Salpetersäure das Metall sofort angreife. Diese Aetzflüssigkeit darf jedoch nur sehr kurze Zeit auf der Platte bleiben, welche alsdann mit reinem Wasser abzuspülen und zu trocknen ist.

Bevor man die Gravirung vollendet, ist es nöthig, dem Harzüberzug mehr Haltbarkeit und dem Bilde ein gewisses Korn zu geben. Dies geschieht durch Aufpudern von feinem Harzstaub und Erwärmen der Platte in derselben Weise, welche die Kupferstecher zum Hervorbringen eines Aquatintakorns anwenden. Die Platte kann alsdann mit verdünnter Salpetersäure fertig geätzt werden. Dass vor dem Drucke alle noch auf derselben befindlichen Harztheile mittels flüchtiger Oele entfernt werden müssen, versteht sich wohl von selbst.

In einer späteren Abhandlung vom 23. October 1853 giebt Niepce etwas andere Verhältnisse seines empfindlichen Firnisses, sowie der zum Hervorrufen des Bildes angewandten Oele an, ausserdem ein Mittel, durch welches es ihm gelungen ist, die Expositionszeit in directem Sonnenlicht auf einige Minuten und in der Camera obscura auf 10 bis 15 Minuten herabzusetzen.

Seine zweite Vorschrift für den Firniss ist:

Benzol	100	Gewichtstheile,
Reines Judenpech .	5	„
Reines gelbes Wachs	1	„

für die Auflösungsflüssigkeit zum Hervorrufen des Bildes:

Steinöl	5	Volumtheile,
Benzol	1	Volumtheil.

Um der Harzschicht die oben erwähnte Empfindlichkeit zu geben, übergiesst er die Platte vor der Einwirkung des Lichtes mit wasserfreiem Schwefeläther, dem einige Tropfen Lavendelöl beigemischt sind.

Sehr wesentlich für das Gelingen des beschriebenen Verfahrens sind noch folgende von ihm mitgetheilte Bemerkungen:

Feuchtigkeit schadet dem Firniss sehr und muss auf jede mögliche Weise vermieden werden. Will man den oben angegebenen Aether zum Empfindlichmachen nicht anwenden, so muss die Platte 2 bis 3 Stunden dem Lichte ausgesetzt werden; die Dauer hängt jedoch von der Stärke des Lichtes und der Dicke der Firnissschicht ab, welche letztere nicht zu dick gemacht werden darf.

Vermittelst Contacts erhält man kräftigere Bilder als in der Camera obscura. Wenn das Bild gut gelungen sein soll, so darf nach dem Abwaschen mit Steinöl und Benzol nur bei denjenigen Partien das Metall ganz bloss gelegt sein, welche den dunkelsten Schatten entsprechen, denn nur dann werden die Halbschatten erhalten.

Nach dem Abwaschen (Hervorrufen des Bildes) muss man die Platte der Wirkung der Luft und des Lichtes aussetzen, damit die Harzschicht, welche auf den durch das Licht afficirten Stellen geblieben ist, sich noch mehr befestige. Sollte bei dem Unterbrechen der Einwirkung des Lösungsmittels durch Aufgiessen von Wasser dieses die Harzschicht abheben, so ist dies ein Zeichen, dass das Licht nicht genug gewirkt hat und dass schädliche Einflüsse der Feuchtigkeit stattgefunden haben.

Es ist nicht nöthig, dass die zu copirenden photographischen Positive auf Glas oder Wachspapier gemacht seien, es lassen sich auch solche, die auf dünnem Papier befindlich sind, übertragen. Lavendelöl anstatt des Benzols zu dem Firnisse verwandt, giebt eine viel empfindlichere Schicht; letzteres ist jedoch vorzuziehen, da es sich leichter verflüchtigt und der Schicht mehr Gleichförmigkeit verleiht.

Nichtsdestoweniger kann das Lavendelöl bei directer Uebertragung durch die Camera obscura vielleicht gute Dienste leisten, nur muss man bei seiner Anwendung die Platte etwas erwärmen, ehe man den Firniss aufträgt, um diesen schneller trocknen zu lassen. Trotzdem währt dieses aber gewöhnlich noch 24 Stunden.

In einer dritten am 2. October 1854 publicirten Abhandlung theilte Niepce fernere sehr wichtige Resultate mit, durch welche es möglich ist, dem Firniss eine noch weit grössere Empfindlichkeit zu geben.

Sehr wesentlich hierzu ist die Bemerkung, dass die Empfindlichkeit des Judenpechs sehr verschieden ist, je nach seiner Reinheit und je nachdem es in mehr oder weniger feinem, zerkleinertem Zustande vor seinem Gebrauche dem Lichte ausgesetzt war. Pulverisirt man z. B. Judenpech recht fein und setzt es in dünnen Lagen mehrere Tage der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so ist es jetzt, zu Firniss aufgelöst, weit empfindlicher als früher. Ganz so verhält es sich mit dem schon fertigen Firniss; setzt man diesen 3 bis 4 Stunden der Luft und dem Lichte aus, so erhält er eine doppelt und dreifach so grosse Empfindlichkeit wie vorher, und nach Verlauf von einigen Stunden steigert sich diese noch bedeutend. Zu lange Zeit dürfen diese beiden Agentien jedoch nicht einwirken, denn es tritt nach 10 bis 12 Stunden eine Grenze ein, die man nicht überschreiten kann, ohne den Firniss unbrauchbar zu machen (s. S. 580). Verwendet man ihn in diesem Zustande (d. h.

nach zu langer Aussetzung), so wird das Bild nach der Wirkung der Lösungsmittel nicht mehr ganz scharf, sondern etwas verschleiert erscheinen, was jedoch bis zu einem gewissen Grade die Wirkung der Aetzmittel nicht hindert. Andere Harze, z. B. Gellipot, und flüchtige Oele, wie Citronenöl, entfärben sich unter dem Einflusse des Lichtes und werden ebenfalls empfindlich; aber auch bei diesen vernichtet ein zu langes Aussetzen alle Empfindlichkeit wieder.

In einer vollen verkorkten Flasche hält sich der Firniss, im Finstern aufbewahrt, 14 Tage lang ohne die mindeste Veränderung, während er in einem halbvollen Behälter am diffusen Tageslichto eine zwei- bis dreimal grössere Empfindlichkeit als früher erlangt.

Als Lösungsmittel des Judenpechs zur Herstellung des Firnisses ist nach den fortgesetzten Versuchen von Niepce mit einer Menge anderer Substanzen nichts geeigneter als das Benzin mit Zusatz von $^1/_{10}$ eines flüchtigen Oeles zur Erhöhung der Empfindlichkeit und um ihm mehr Klebrigkeit zu geben. Das Wachs, welches nach den früheren Vorschriften letzteres bewirken sollte, ist wegzulassen.

Es sind jedoch nicht alle flüchtigen Oele zur Bereitung des Firnisses tauglich, denn sie sind nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit sehr verschieden und geben auch nicht alle eine homogene Mischung. Das Oel der bittern Mandeln und das Kirschlorbeeröl geben den empfindlichsten Firniss, aber nach dem Trocknen bildet er keine gleichförmige Schicht. Diesem Uebelstande liesse sich jedoch durch gelindes Erwärmen der Platte begegnen, das aber nur in sehr geringem Grade angewendet werden dürfte, indem zu starke Wärme den flüchtigen Oelen und besonders dem Judenpech seine Empfindlichkeit raubt. Dasjenige Oel, welches dem Firniss die meiste Geschmeidigkeit gibt, ist das reine, nicht destillirte Spiköl. Das allervorzüglichste jedoch ist das reine durch Auspressen der Citronenschalen gewonnene Oel. Der mit demselben bereitete Firniss ist sehr gleichförmig, trocknet rascher, ist empfindlicher als der mit Spiköl dargestellte und gibt auch schärfere Conturen.

Bei den verschiedenen ätherischen Oelen, welche Niepce untersuchte, fand derselbe zwei characteristische Eigenschaften, nach welchen er dieselben in zwei Klassen theilt. Die erste Klasse enthält solche Oele, welche, wenn sie mit Schwefeläther und anderen Aetherarten vermischt werden, diese trüben, während in der zweiten Klasse solche Oele enthalten sind, die Aether nicht trüben, sondern das Benzol; diejenigen der ersten Klasse trüben dagegen das Benzol nicht.

Diese Eigenschaften sind deshalb wichtig, weil sie einen Massstab dafür abgeben, ob dieses oder jenes flüchtige Oel zu den noch näher zu beschreibenden Räucherungen brauchbar ist. Die Oele der zweiten

Klasse nämlich, welche Aether nicht, aber dafür das Benzol trüben, sind allein zu dem genannten Zwecke tauglich.

Die ätherischen Oele gruppiren sich demnach in zwei Klassen:

Erste Klasse, trübt Aether:	Zweite Klasse, trübt Benzol:
Anisöl.	Bittermandelöl.
Absynthöl.	Spiköl.
Dillöl.	Bergamottöl.
Angelicawurzelöl.	Basilienkrautöl.
Warzenpomeranzenöl.	Verschiedene Zimmtöle.
Chinesisches Anisöl.	Calmusöl.
Cedernholzöl.	Corianderöl.
Sassafrasöl.	Cubebenöl.
Citronenschalenöl.	Cajeputöl.
Bisamcitronenöl.	Gewürznelkenöl.
Kümmelöl.	Geraniumöl.
Copaivaöl.	Lavendelblüthenöl.
Sellerieöl.	Kirschlorbeeröl.
Kamillenöl.	Pfeffermünzöl.
Cardammomenöl.	Majoranöl.
Estragonöl.	Melyssenöl.
Fenchelöl.	Pimentöl.
Orangenblüthenöl.	Patchouliöl.
Ingweröl.	Poleiöl.
Wachholderöl.	Rosenöl.
Isopöl.	Rossmarinöl.
Muskatöl.	Thymianöl.
Myrthenöl.	Salbeiöl.
Petersilienöl.	Wurmsamenöl.
Pfefferöl.	Tamarindenöl.
Rautenöl.	Weinöl.
Pfefferkrautöl.	Gaultherialöl.
Sadebaumöl.	Eisenkrautöl.
Terpentinöl.	
Baldrianöl.	

Andere Flüssigkeiten, welche Aether trüben:	Andere Flüssigkeiten, welche Benzol trüben:
Rectificirtes Steinöl.	Aether.
Benzol.	Alkohol.
Schwefelkohlenstoff.	Holzgeist.
Chloroform.	

Nitrobenzol sowie alle künstlich dargestellten flüchtigen Oele haben keine Wirkung.

Es ist sehr wesentlich, dass die flüchtigen Oele, welche man benutzen will, rein und weder destillirt, noch rectificirt sind; besonders bei denen der zweiten Klasse ist hierauf Rücksicht zu nehmen, da sie durch die Destillation ihre Eigenschaft, das Benzin zu trüben, verlieren. Die Oele der ersten Klasse verlieren durch das Destilliren nicht die Eigenschaft, Aether zu trüben, selbst dann nicht, wenn sie zum Kochen

erhitzt werden. Das Terpentinöl trübt unter allen Oelen den Aether am stärksten. Das Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl trüben dagegen das Benzin am stärksten; ihnen zunächst stehen die verschiedenen Sorten des Lavendelöls, unter welchen das reine, nicht rectificirte Spiköl am ausgesprochensten wirkt. Die übrigen Oele bringen mehr oder weniger starke Niederschläge hervor.

Erhitzt man die flüchtigen Oele der zweiten Klasse in einem verschlossenen Gefäss, so trüben sie das Benzin noch. Das Erhitzen unter Zutritt der Luft, besonders wenn es etwas über den Kochpunkt gesteigert wird, benimmt ihnen aber sofort die erwähnte Eigenschaft. Der Zutritt der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hat jedoch keinen Einfluss. Diese Eigenschaften der flüchtigen Oele sind sehr wichtig für die Beurtheilung ihrer Brauchbarkeit zum heliographischen Firniss oder zu den später zu beschreibenden Bedampfungen.

Nachdem Niepce die Eigenschaften aller angegebenen Oele studirt hatte, fand er als Zusatz zu dem Firnisse das aus den Schalen der Citronen gepresste Oel am tauglichsten. Er gibt als bestes Recept folgende Mischung:

Benzol	90	Gewichtstheile,
Citronenöl	10	„
Judenpech	2	„

Dieser Firniss ist viel flüssiger als die früher von ihm empfohlenen und gibt (was die Empfindlichkeit bedeutend erhöht) eine viel dünnere Schicht.

Nach dem Früheren wird die Empfindlichkeit noch beträchtlich gesteigert, wenn man den Firniss vor dem Gebrauche einige Stunden dem diffusen Tageslichte und der Luft aussetzt. Doch darf dies nicht länger als 10 bis 12 Stunden geschehen. Bei Einhaltung der richtigen Zeit hierbei erhält man alle Striche scharf und die Halbtinten des Originales sind auf der Copie alle erhalten. Dem einzigen Mangel dieses Firnisses, der darin besteht, dass er der Einwirkung des Aetzmittels nicht gehörigen Widerstand leistet, kann man leicht begegnen, wenn man die Platte nach dem Abwaschen mit dem angegebenen Lösungsmittel (Hervorrufen des Bildes) den Dämpfen der Oele zweiter Klasse aussetzt. Hierzu benutzt man am besten einen luftdicht verschlossenen Kasten, ähnlich den Daguerre'schen Quecksilberkasten. Von den angeführten Oelen ist Bergamottöl zu diesen Bedämpfungen das Beste, man darf es jedoch nicht über 70 bis 80 Grad R. erhitzen, weil sonst die Harzschicht sich unter Einwirkung der Dämpfe auflösen würde. Dieselbe soll nach dieser Operation das unveränderte, bronceartige Lüstre haben, welches die Platte vor der Einwirkung des Lichtes zeigte. Es ist rathsam, stets nur eine leichte Dampfentwickelung hervorzurufen, die Platte 2 bis 3 Minuten auszusetzen und dann die Platte einige Augenblicke an der Luft abtrocknen und schreite dann zum Aetzen. Man kann dies ohne Scheu vornehmen, denn die Bedämpfungen geben,

wenn sie gut geleitet sind, der Harzschicht eine ausserordentliche Haltbarkeit. Man muss sich sogar hüten, darin zu weit zu gehen, denn wenn die Dämpfe zu lange einwirken, so greift die Säure nicht mehr. Sollte Letzteres vorkommen, so kann man sich gewöhnlich helfen, indem man die Platte einigemale durch die Aetze zieht und dann einige Zeit an der Luft stehen lässt.

Die Wirkung der verschiedenen Oele bei ihrer Anwendung zu erwähnten Räucherungen entspricht ihrer Eigenschaft, Benzin zu trüben. Wie schon bemerkt, bringt von den verschiedenen Lavendelölen das reine, undestillirte Spiköl im Benzin den stärksten Niederschlag hervor; es wirkt demgemäss auch am energischsten beim Bedämpfen, steht aber dem Bergamottöl nach, weil es zu stark wirkt und die Platte verschmiert.

Copien, welche in der Camera obscura genommen sind und durch zu lange Exposition verschleiert erscheinen, darf man eben deshalb nur Dämpfen von Bergamottöl aussetzen.

Alle Oele, welche zum heliographischen Firnisse brauchbar sind, könnten auch in Dampfform zum Empfindlichmachen der Schicht angewandt werden; ihre Wirkung ist aber in dieser Form schwer zu reguliren.

Da die Operation des Aetzens im Vergleich mit der Uebertragung des Bildes der schwierigere Theil des heliographischen Stahlstiches ist, so räth Niepce, nur ganz vollkommen gerathene Copien zu ätzen. Das Gelingen des ganzen Processes hängt am meisten von der richtigen Beschaffenheit der Firnissschicht ab, welche frei von Staub und Luftbläschen sein muss.

Die Zeit, welche die Platte dem Lichte ausgesetzt werden muss, ist bei Anwendung der letzten, eben gegebenen Vorschriften von Niepce und besonders, wenn man das Original durch Contakt überträgt, eine ziemlich kurze.

Um den Firniss auch ohne vorherige Bedampfung vollständig der Säure widerstehend zu machen, darf man ihm nur etwas Kautschuk, in Terpentinöl gelöst, zusetzen; derselbe erträgt aber alsdann kein Erwärmen, wenn man der Copie auf die früher beschriebene Manier ein Aquatintakorn geben will; er leistet jedoch sehr gute Dienste bei der Darstellung heliographischer Bilder auf Glas, wobei man nach Anwendung des Lösungsmittels mit Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure oder mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure ätzt.

Werden zu solchen Bildern Gläser verwendet, bei denen die Farbe nur auf einer Seite in dünner Schicht aufgetragen ist, so erhält man weisse Bilder auf farbigem Grunde.

Es ist nicht zu läugnen, dass die Bedämpfungen der Harzschicht eine grosse Haltbarkeit geben und ihren Zweck vollkommen erfüllen; die Operation ist jedoch etwas schwierig, so dass ein Mittel, welches dieselbe überflüssig macht, sehr zu wünschen ist. Niepce hat ein solches nun auch in einer am 12. März 1855 der Akademie vorgelegten Abhandlung bekannt gemacht. Es besteht in Anwendung eines anderen Aetzmittels zu der ersten Aetzung. Er schlägt dazu gesättigtes Jodwasser vor. Um dieses zu bereiten, bringe man eine beliebige Quantität Jod in eine Flasche, giesse Wasser darauf, und erwärme einige Zeit bis auf 10—15 Grad R. Das Wasser wird sich mit Jod sättigen und das übrige ungelöst bleiben. Nach dem Erkalten giesse man das Klare ab oder filtrire. Die Flüssigkeit soll eine goldgelbe, nicht orangerothe Farbe haben.

Zum Aetzen übergiesse man die Platte mit dieser Flüssigkeit und lasse sie 10—15 Minuten darauf stehen; man entferne sie alsdann und giesse eine neue Portion auf, nach einiger Zeit eine dritte. Dies ist nöthig, weil das Jodwasser sehr rasch sein Jod theils an das Eisen abgibt, theils es durch Verdampfen verliert.

Das Aetzen geht auf diese Weise langsam vor sich und würde auch nicht tief genug gehen, weshalb man den Strichen zuletzt die gewünschte Tiefe durch sehr schwaches Scheidewasser geben muss. Dass beim Aetzen solcher Platten alle Kunstgriffe des Kupferstechers, als Decken der hellsten Partien u. s. w., angewendet werden müssen, dass sie überhaupt einen erfahrenen Kupferstecher erfordern, ist einleuchtend, wie denn auch Niepce seine Bilder durch den geschickten Graveur Riffaut ätzen liess.

Nachdem wir in dem Bisherigen das Verfahren von Niepce Saint-Victor in seinen verschiedenen Entwicklungsstufen verfolgt haben, wird es nicht überflüssig sein, diejenige Methode, welche sich aus den verschiedenen Abhandlungen nach Niepce's Ansicht als die beste ergibt und die bei jeder Operation zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln kurz zusammenzustellen.

a) Poliren der Stahlplatte mit Kreide, Uebergiessen mit einer Mischung aus 20 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure. Nachspülen mit reinem Wasser und Trocknen.

b) Auftragen des Firnisses mittels einer lithographischen Walze. Zusammensetzung des Firnisses:

Benzol . .	90	Gewichtstheile,
Citronenöl .	10	„
Asphalt . .	2	„

Das Benzin soll frisch bereitet, ebenso das Citronenöl frisch ausgepresst und nicht destillirt oder rectificirt sein. Der Firniss soll, um seine Empfindlichkeit zu steigern, vor dem Auftragen mehrere Stunden, jedoch nicht länger als 10 bis 12 Stunden, dem Lichte ausgesetzt werden. Die Firnissschicht soll möglichst gleichförmig und dünn von einer glänzenden Bronzefarbe sein. Staub und Luftbläschen sind sorgfältig zu vermeiden. Nach dem Auftragen lasse man im Finstern bei Vermeidung jeder Feuchtigkeit trocknen.

c) Uebertragung des Bildes direct durch Contact mit einem photographischen Positiv auf transparentem Papier oder einem Glasdiapositiv.

Das Bild darf nach der Einwirkung des Lichts nicht sichtbar sein; ist dies der Fall, so war die Expositionsdauer zu gross und das Lösungsmittel wirkt nicht mehr.

d) Abwaschen der durch das Licht nicht afficirten Harzschicht mit:

Steinöl	5	Volumtheile,
Benzol	1	„

Die Wirkung des Lösungsmittels ist zur rechten Zeit durch Abspülen mit Wasser zu unterbrechen; wenn hierbei der Firniss sich von der Platte loslöst, so hat das Licht nicht genug gewirkt oder die Platte war der Feuchtigkeit ausgesetzt. Nach dem Abwaschen darf das Metall nur an den den tiefsten Schatten entsprechenden Parthien blosgelegt erscheinen, sonst gehen die Halbtinten verloren.

e) Nachdem die Platte abgewaschen, mit Wasser abgespült und getrocknet ist, setze man sie einige Zeit dem Lichte und der Luft aus, um die Firnissschicht mehr zu befestigen.

Das Bild soll alsdann scharf und klar hervortreten; erscheint es verschleiert, so war die Platte zu lange dem Lichte ausgesetzt; solche Bilder sind jedoch oft noch ganz brauchbar.

f) Bedämpfungen.

Nach der Einwirkung des Lösungsmittels (e) setze man die Platte der Einwirkung von Bergamottöldämpfen aus. Man erwärme das Oel nur bis zu 70 bis 80 Grad, so dass sich wenige Dämpfe entwickeln und wiederhole die Operation zwei- bis dreimal. Die Platte soll nach dem Bedampfen dasselbe broncefarbige glänzende Aussehen haben, wie vor der Einwirkung des Lichtes.

g) Aetzen.

Platten, welche der Operation f unterworfen waren, ätze man mit:

Salpetersäure 36 Grad Bé. . . .	1	Volumtheil,
Destillirtes Wasser	8	„
Alkohol 36 Grad Bé.	2	„

lasse die Aetze nur kurze Zeit einwirken, wasche die Platte mit reinem Wasser ab und trockne. Greift die Aetze nicht an, so war die Bedämpfung zu anhaltend. Man ziehe alsdann die Platte mehrere Male durch die Aetze und setze sie einige Zeit der Luft aus, was in den meisten Fällen helfen wird.

h) Aquatintakorn.

Ehe man weiter ätzt, lasse man eine Wolke von ganz feinem Harzpulver auf die Platte fallen und erwärme sie gelinde. Man erhält hierdurch das verlangte Korn und grössere Widerstandsfähigkeit des Firnisses gegen die Säure.

i) Die Aetzung wird alsdann mit verdünnter Salpetersäure ohne Zusatz von Alkohol vollendet.

Will man keine Bedämpfung anwenden, so ist bei der ersten Aetzung (g) gesättigtes Jodwasser anstatt der angegebenen Mischung zu benutzen; das übrige Verfahren (h und i) bleibt unverändert.

IV. Neuere photographische Aetzmethoden für Metall mittels Asphalt.

Die Niepce'sche Methode des Ueberziehens von Metallplatten mit empfindlichen Asphaltschichten und das Princip der Aetzung (für Hoch- und Tiefdruckplatten) wurde mit verschiedenen Varianten von den späteren Experimentatoren eingehalten und in den practischen Betrieb eingeführt. Meistens wurde eine Lösung von Asphalt in reinem, wasserfreien Benzol benützt[1]), und im Sinne der älteren Arbeiten Niepce's ein ätherisches Oel, z. B. Citronenöl[2]) oder Lavendelöl[3]) zugesetzt. — Der in früheren Jahren als Auflösungsmittel ange-

1) Z. B. von Fortier und Gobert (Phot. Corresp. 1874. S. 134). — Das Benzol und alle Materialien sollen wasserfrei sein, sonst erhält man keine glatten Asphaltschichten.

2) Lichtempfindliche Asphaltlösung im Atelier des ponts et chausées de Belgique, ist eine Lösung von 4 Thl. Asphalt, 3 Thl. Citronenöl, 100 Thl. Benzol (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1890. S. 353).

3) Geymet (Traité pratique de photogravure sur zink et cuivre. 1886) löst 5 g Asphalt in 100 ccm rectificirtem Benzol und fügt 2 Tropfen Lavendelöl zu. — Entwicklung des Bildes mit Terpentinöl. Aetzung auf Zink mittels Salpetersäure; auf Kupfer mit Eisenchlorid oder einem Gemisch von 1 Thl. Salzsäure mit 10 Thl. gesättigter Kaliumchloratlösung. — Fichtner (Phot. Mitth. 1876. S. 259) löst 5 Thl. Asphalt in 90 Thl. völlig entwässertem, reinem Benzol und 10 Thl. Lavendelöl. Entwicklung der Bilder mit Petroleum, welchem $^1/_6$ Benzol zugesetzt ist.

wendete Aether, welcher namentlich zur Asphalt-Photolithographie verwendet wurde (s. unten) kam später ausser Gebrauch, weil man bemerkte, dass man mit ätherischer Asphaltlösung weniger empfindliche Schichten erhält als mit Benzol oder Chloroform; der Grund für diese Erscheinung wurde durch Kayser's Untersuchungen (s. S. 577) aufgeklärt.

Die Anwendung des Chloroforms zur Herstellung photographisch verwendbarer Asphaltlösungen und die Erkennung der Thatsache, dass das Chloroform Bestandtheile von grösserer Lichtempfindlichkeit auflöst als der Aether, verdankt man dem Director der Wiener Hof-Staatsdruckerei Hofrath Auer (Mai 1857); es wurde damals die alte Methode der Präparation des lithographischen Steines mit Aether-Asphaltlösung fallen gelassen, und zugleich mit der Chloroform-Asphalt-Präparation der empfindlichen Schicht das Entwickeln mit Terpentinöl eingeführt, welches sich später allgemein (allerdings in Combination mit Niepce's Benzol-Asphaltlösung) einbürgerte.[1])

In der Wiener Hof-Staatsdruckerei wurde die filtrirte Lösung von 1 Thl. Asphalt in 20 Thl. Chloroform zum Uebergiessen des lithographischen Steines benutzt, um photolithographische Reproductionen zu machen. Die Chloroform-Asphaltlösung lässt sich auch für Glas (Depaquis) und Zink anwenden (vergl. Kayser S. 579), jedoch sind die Chloroformdämpfe in grösseren Massen für die Arbeiter schädlich. Man zieht deshalb reine Benzol-Asphaltlösungen vor oder wendet allenfalls Gemische von Benzol mit Cloroform (z. B. im Verhältnisse von 3 : 1 nach Depaquis) an. Der Zusatz von etwas Chloroform zur Benzol-Asphaltlösung bewirkt mitunter das glattere Antrocknen der Asphaltschichte auf Metall; durch diesen Zusatz kann man also hier und da mangelhafte Asphaltlösungen verbessern.

Roher, natürlich vorkommender Asphalt, wird gegenwärtig selten zu photographischen Zwecken verwendet; man zieht vielmehr den gereinigten und lichtempfindlich gemachten Asphalt vor.

V. Reinigung des Asphaltes durch Isolirung seiner lichtempfindlichen Bestandtheile. Neuere Asphaltverfahren.

Die ersten Versuche zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes verdanken wir Niepce de Saint-Victor (s. S. 585), derselbe gab schon im Jahre 1853 an, dass eine auf Metall aufgetragene dünne Asphaltschicht lichtempfindlicher werde, wenn man sie vor der Belichtung mit Aether wasche. Dieser Forscher erkannte somit die Thatsache, dass

1) Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1860. Bd. I. S. 106 (mit Abbildungen).

das Waschen mit Aether die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes erhöhe; allerdings erkannte er den wahren Grund dieser Erscheinung nicht, welcher darin liegt, dass der Aether die weniger lichtempfindlichen Bestandtheile des Asphaltes auflöst und den empfindlicheren Antheil zurücklässt.

Die wahre Erkenntniss der Thatsache, dass der Asphalt ein Gemenge verschiedener Harze von verschiedenem, grossem Schwefelgehalte ist, und dass diese Bestandtheile durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Lösungsmitteln zu trennen seien, verdankt man Dr. Kayser in Nürnberg (s. o.). Auf seine Untersuchungen stützen sich alle späteren Versuche und Fortschritte in dieser Richtung.

Bereits Kaiser machte die Angabe, dass man aus dem gepulverten syrischen Asphalte durch Behandlung mit Aether ausziehen solle und zur Photographie nur den Rückstand, welcher die lichtempfindlichsten Asphaltbestandtheile enthalte, verwenden solle (s. S. 581). Daraus ergibt sich unmittelbar die

I. Methode zur Gewinnung der lichtempfindlicheren Asphaltbestandtheile (nach Kayser). Gepulverter Asphalt wird mit Aether so lange geschüttelt, bis dieser nur mehr wenig gefärbt abfliesst; man lasse absetzen, sammelt den unlöslichen Rückstand auf einem Papierfilter, trocknet im Finstern und löst das Asphaltpulver in Benzol oder Chloroform auf (s. u.).

II. Methode zur Ausscheidung des lichtempfindlicheren Asphaltes aus Asphaltlösungen. Professor J. Husnik in Prag modificirte die Kayser'sche Methode in günstiger Weise folgendermassen[1]):

Husnik behandelt fein pulverisirten syrischen Asphalt mit dem doppelten Gewichte des gewöhnlichen rectificirten deutschen Terpentinöls unter zeitweisem Umrühren. Nach zwei bis drei Tagen erhält man eine sirupdicke Lösung, welche frei von unlöslichen Bestandtheilen sein muss. Durch Zusatz von Aether unter fortwährendem Umrühren wird der in Aether unlösliche, aber sehr lichtempfindliche Theil gefällt. Die nothwendige Menge Aether behufs einer totalen Fällung wird durch kleine Vorversuche festgestellt. Das Volumen der Lösung wird dabei circa um das Doppelte vergrössert. Nach einigen Stunden giesst man eine Probe der ätherischen Flüssigkeit ab und versetzt mit etwas Aether, um zu sehen, ob die Fällung eine vollständige war; wenn nicht, muss die Hauptlösung noch weiter mit Aether versetzt werden, bis schliesslich keine weitere Ausscheidung mehr erzielbar ist. Die Fällung mit

1) Phot. Notizen. 1886. Nr. 253; Husnik, Die Reproductionsphotographie. 1895. — Atelier des Phot. 1897. S. 100.

Aether wird bei Tage vorgenommen, da der Aether sehr flüchtig ist und die Dämpfe, mit Luft gemischt, explosiv sind.

Der Niederschlag, welcher eine teigige Masse darstellt, wird nochmals mit Aether behandelt und ein bis zwei Tage lang durchgemischt, damit das Terpentinöl und die in Aether löslichen Bestandtheile entfernt werden. Dieser Aether wird schliesslich in eine Flasche gefüllt und für eine nächste Fällung aufbewahrt. Die gefällte Asphaltmasse kommt in eine Porzellanschale und wird an einem mässig warmen Orte getrocknet. Nach einigen Tagen pulverisirt man die spröde Masse und lässt das Pulver noch einige Zeit austrocknen.

Für den weiteren Gebrauch empfiehlt Husnik, auf je 100 Theile des Asphaltpulvers einen Theil venetianischen Terpentins zuzusetzen und das Ganze in wasserfreiem Benzol aufzulösen. Um sich zu überzeugen, ob das Benzol entspricht, giesst man von der concentrirten Asphaltlösung etwas auf eine Zinkplatte und lässt ablaufen, bilden sich Tropfen und Streifen, so ist das Benzol wasserhaltig. Ist dies der Fall, so setzt man so lange alkoholfreies Chloroform zur Asphaltlösung, bis ein Aufguss auf einer Zinkplatte gleichmässig trocknet. Für den practischen Bedarf wird die concentrirte Asphaltlösung mit Benzol verdünnt, bis sie auf einer Zinkplatte nur eine lichtbraune Schichte bildet. Die Exposition dauert unter einem klaren Negativ in der Sonne zehn Minuten, im zerstreuten Lichte ein bis zwei Stunden.

Ganz analog wie die Husnik'sche Methode der Fällung von Terpentinöl-Asphaltlösung, verläuft die Fällung einer Chloroform-Asphaltlösung mittels Aether, was bereits im Jahre 1880 (Moriteur de la Phot. 1890. S. 176; Phot. Corresp. 1880. S. 246) und später von Professor Roese[1]) beschrieben wurde. Diese letztere Methode ist nach den Versuchen Eder's (Phot. Corresp. 1889. S. 6) sehr günstig, wobei man folgendermassen verfährt:

Man löst grob gepulverten, syrischen Asphalt in Chloroform zu einer dicklichen Flüssigkeit, giesst nach völliger Auflösung (d. i. nach 1 bis 2 Tagen) dreimal soviel Aether hinzu, schüttelt und lässt unter öfterem Schütteln drei Tage lang stehen. Dann giesst man den Aether ab, wäscht den ausgeschiedenen Harz mit Aether einige Male und sammelt den Rückstand auf einem Filter. Hierauf trocknet man im Finstern. Weniger günstig erscheint es, die Asphalt-Chloroformlösung in starken Alkohol giessen und kneten, wobei (nach Kayser) gleichfalls ein Theil des unempfindlichen Asphaltes entfernt wird.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1888. S. 346.

Der gereinigte, lichtempfindliche Asphalt kann getrocknet und im Vorrathe aufbewahrt werden. Da er von allen öligen Bestandtheilen befreit ist, so gibt er sprödere Schichten als der natürliche Asphalt; man kann durch Beimischen von etwas Lavendel- oder Citronenöl, oder auch kleinen Mengen von Weichharzen (z. B. peruvianischem Balsam) der Sprödigkeit entgegenwirken.

Zur Herstellung der Asphaltlösung löst man ungefähr 4 g des gereinigten Asphaltes in 100 g reinem Benzol auf, filtrirt und verdünnt eventuell die Lösung mit Benzol so weit, dass die Schichte, welche beim Aufgiessen auf eine Zinkplatte und Abrinnenlassen des Ueberschusses dunkel goldgelb gefärbt erscheint.

Diese Flüssigkeit wird auf je 100 ccm mit 50 Tropfen (= 3 ccm) Lavendelöl vermischt und durch Papier filtrirt. Der Zusatz von Lavendelöl ist nicht unbedingt erforderlich; es wird aber die Entwicklung klarer Bilder erleichtert. Wenn man (nach Benziger) noch einige Tropfen Anilinöl der Lösung zusetzt, so wird die Schicht zäher und zusammenhängender. Es empfiehlt sich aber, die Flüssigkeit jedesmal vor der Verwendung zu filtriren. Die Asphaltlösung arbeitet nach 1—2 Wochen in der Regel besser als frisch; man kann auch etwas Anilinviolett (gelöst in Chloroform) zusetzen, damit die Farbe des Asphaltbildes beim Entwickeln deutlicher wird.

Die polirten Zinkplatten werden damit (ähnlich wie beim Collodioniren) dünn übergossen, der Ueberschuss abgegossen, getrocknet, wobei man gegen Ende gelinde erwärmen kann und in der Regel am anderen Tage verwendet; sie halten sich jedoch viele Tage.

Die Belichtung in der Sonne (im Sommer) beträgt 10 bis 30 Minuten, im Winter bis mehrere Stunden.

Zur Entwicklung der Asphaltbilder verwendet man säurefreies, rectificirtes Terpentinöl, am besten französisches oder österreichisches Terpentinöl. Als Beschleuniger der Entwicklung bei starker Ueberexposition oder Verwendung von schwer löslichem Asphalt kann zu den vorhin genannten Oelen ein Zusatz von sogen. ungarischen oder russischen Terpentinöl gemacht werden, welche Oele das Asphaltbild viel energischer angreifen; sehr schwer lösliche Asphaltschichten, bei welchen sich das Bild nur schwierig entwickeln lässt, können sogar nur mit diesen energischer wirkenden Terpentinölsorten klar entwickelt werden; gut lösliche Asphaltschichten sollen aber mit milderen Lösungsmitteln entwickelt werden (Valenta, s. u.). Als Verzögerer der Entwicklung dient ein Zusatz von Ligroin, Benzin (Petroleumbenzin) oder Baumöl zum Terpentinöl.

Das Entwickeln geschieht am besten durch blosses Schwenken in der Tasse ohne Zuhilfenahme eines Baumwollebauschens oder dergleichen. Nachdem das Bild klar entwickelt ist, spült man mit einem Wasserstrahl gut ab, lässt abtropfen und trocknen.

Um den unangenehmen Einfluss adhärirender Wassertropfen zu vermeiden, kann man vor dem Abspülen mit Wasser die Platte mit Petroleumbenzin abspülen.

Vortheilhaft ist es, vor dem Gummiren die Platte zu belichten, weil dadurch das Bild besser haftet.

Die erste Aetze geschieht mit 1—3procentiger Salpetersäure durch 1 bis 5 Minuten. Darauf wird abgespült, gummirt und getrocknet und nach der bekannten Weise die Zeichnung mit fetter Farbe angerieben oder mit der Leimwalze eingeschwärzt und wie gewöhnlich geätzt.

V. Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes durch Einwirkung von Schwefel (sulfurirter Asphalt).

Durch Versuche, betreffend die Einwirkung des Schwefels bei höheren Temperaturen auf Coniferenharze, z. B. Colophonium, fand E. Valenta[1]) ein Mittel, solche Harze lichtempfindlich zu machen, wie er zuerst in dem „Centralorgan für Warenkunde und Technologie“ (1891, Heft I, S. 19) mittheilte. Syrischer oder anderer Asphalt wird durch Incorporirung von Schwefel bedeutend lichtempfindlicher; dieses Verfahren gibt bei geeigneter Durchführung das mehrfach gesuchte Mittel an die Hand, den rohen Asphalt für photographische Zwecke ohne die bisher nothwendigen Waschungen und Fällungen mit Aether empfindlicher zu machen.

Die erwähnten Untersuchungen R. Kayser's haben dargethan, dass der syrische Asphalt in allen seinen Bestandtheilen schwefelhaltig sei und dass die Lichtempfindlichkeit der letzteren mit ihrem Gehalte an Schwefel wächst (s. oben).

E. Valenta stellte sich die Aufgabe, den syrischen Asphalt in der ganzen zu dem Versuche verwendeten Menge mindestens ebenso lichtempfindlich zu machen, wie die bis jetzt bekannten lichtempfindlichen Asphaltpräparate, womöglich aber die Lichtempfindlichkeit desselben so zu steigern, dass jene der genannten Präparate übertroffen wird.

---

1) Phot. Corresp. 1891. S. 314 und 362; 1892. S. 14.

Beobachtung, dass Colophonium und andere Harze bei Einwirkung von Schwefel lichtempfindlich werden.

Die bereits genannte Thatsache, dass die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes mit dem Schwefelgehalte in inniger Beziehung steht, führte Valenta seinerzeit dazu, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, durch geeignete Behandlung mit Schwefel andere Harze, z. B. die Coniferenharze lichtempfindlich zu machen[1]).

Wenn man Colophonium schmilzt und in die klare, geschmolzene Masse langsam ca. 15 Proc. Schwefel einträgt, so löst sich derselbe darinnen. Steigert man die Temperatur über 180 Grad C., so bräunt sich die Masse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wird immer dunkler gefärbt und ist nach Verlauf mehrerer Stunden schwarz geworden. Die Gasentwicklung wird dann langsamer und hört endlich fast ganz auf.

Lässt man nun erkalten, so hat man eine schwarze, pechartig glänzende Masse von muscheligem Bruche und unangenehmem Geruche vor sich, welche schwefelhaltig ist und andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt, als das verwendete Colophonium.

Löst man ca. 4 g dieser Masse in 100 ccm Benzol oder Chloroform, so erhält man eine tiefbraune, klare Lösung, welche auf Zinkblech aufgegossen, nach dem Eintrocknen eine dünne, goldgelbe Schicht des Harzes gibt. Wird diese Harzschicht unter einer geeigneten Matrize dem directen Sonnenlicht genügend lange Zeit ausgesetzt, so erhält man nach der Entwicklung mit Oel (und etwas französischem Terpentinöl) ein Bild, welches jedoch gegen verdünnte Säuren nicht jene Widerstandsfähigkeit zeigt, die den Asphaltbildern eigen ist. Dieser Umstand und die verhältnissmässig geringe Lichtempfindlichkeit des Präparates machen es für die Zwecke der photographischen Zinkätzung derzeit nicht gut geeignet.

Valenta's Bestreben ging daher darauf hinaus, dem natürlich vorkommenden Asphalt Schwefel zu incorporiren und dadurch seine Lichtempfindlichkeit zu steigern.

Versuche, natürlich vorkommenden Asphalt durch Einwirkung von Schwefel lichtempfindlicher zu machen.

Valenta versuchte es zuerst in analoger Weise, wie beim Colophonium beschrieben, vorzugehen; doch erwies sich diese Art der Schwefelincorporirung als nicht thunlich, indem der Asphalt schwer und unvollkommen schmilzt und verkohlt, ehe er eine egale, geschmolzene

1) S. Centralorgan für Waarenkunde und Technologie. Bd. I. S. 19.

Mischung mit dem Schwefel bildet. Deshalb versuchte er den Asphalt leicht flüssiger zu machen, indem er ihm Terpentinöl zusetzte. Die Lösung wurde auf die Siedetemperatur des Terpentinöles (164 Grad C.) gebracht, nachdem der grösste Theil des Terpentinöles verdampft war, Schwefel (ca. 7—8 Proc.) zugefügt und bis 250 Grad C. erhitzt. Es trat lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein, das im Tiegel zurückbleibende Harz war tief schwarz gefärbt, glänzend wie Kohle und löst sich ziemlich leicht in Benzol. Bei Copirversuchen, welche damit vorgenommen wurden, konnte eine Steigerung der Empfindlichkeit bereits constatirt werden, aber durchaus nicht in dem gewünschten Masse; auch war die Schicht klebrig geworden, was ein Anhaften der Matrizen bewirkte und wahrscheinlich in entstandenen Schwefelverbindungen des Terpentinöls seinen Grund hat. Diese Erfahrungen hatten zur Folge, dass Valenta von der Verwendung des Terpentinöls sowie der hohen Temperaturen absah und nunmehr, wie folgend geschildert, vorging:

Ungefähr 10 g Schwefelblumen wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung in einem Kochkolben 100 g gepulverten Asphaltes zugefügt. Nach einiger Zeit hatte sich der Asphalt vollkommen gelöst. Von der dunkelbraunen Flüssigkeit wurde eine kleine Probe herauspipettirt, der Schwefelkohlenstoff verdunsten gelassen, das zurückbleibende Harz in Benzol gelöst und diese Lösung auf eine Zinkplatte gegossen. Die Asphaltschicht zeigte sich nicht lichtempfindlicher als der rohe Asphalt; es bewirkt also der Schwefelzusatz bei gewöhnlicher Temperatur keine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes. Es wurde nun die Lösung von Asphalt und Schwefel in Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Eine Probe ergab bereits eine wesentliche Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes im jetzigen Zustande gegenüber dem rohen Asphalt. Die Masse wurde nun vom Wasserbade entfernt und in einem Luftbade langsam bis zur beginnenden Schwefelwasserstoffentwicklung (über 180 Grad C.) erhitzt, bei welcher Temperatur man das Gemenge mehrere Stunden erhält. Während dieser Zeit entweicht fortwährend Schwefelwasserstoff, ohne dass brenzliche Producte gebildet werden, deren Auftreten immer ein Zeichen der Ueberhitzung ist, was vermieden werden muss.

Diese Methode der Herstellung des „sulfurirten Asphaltes“ mittelst Erhitzung von Asphalt und Schwefel im Luftbade bietet öfters Schwierigkeiten dar, welche hauptsächlich in der Ueberhitzung und demzufolge im Anbrennen eines Theiles des Asphaltes ihren Grund haben. Durch folgende Darstellungsweise beseitigte E. Valenta diese Uebelstände:

Der syrische Asphalt wurde durch Lösen in höher siedenden Flüssigkeiten (Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, welche sich beim Kochen mit Schwefelzusatz nicht verändern), unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelblumen durch Erhitzen am Rückflusskühler geschwefelt und dabei Resultate erzielt, welche entsprachen. Verwendbar ist Toluol, oder Xylol, am besten aber das im Handel vorkommende rohe Pseudocumol ($C_6H_3(CH_3)_3$ — 1·3·4 —), welches einen Siedepunkt von ungefähr 170 Grad C. besitzt[1]). 100 g roher syrischer Asphalt wurden mit der gleichen Menge Pseudocumol, in welchem 12 g Schwefelblumen früher gelöst worden waren, am Rückflusskühler gekocht. Die tiefbraun gefärbte Lösung entwickelte reichlich Schwefelwasserstoff. Als nach ungefähr 3—4 Stunden die Bildung des letztgenannten Körpers nachgelassen hatte, wurde das Cumol abdestillirt und der pechige schwarze Rückstand, in Benzol gelöst (4 : 100), zum Präpariren der Zinkplatten benützt Der auf diese Weise dargestellte sulfurirte Asphalt löst sich fast gar nicht in Aether, ziemlich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Terpentinölen und ist, wie Versuche zeigten, sehr lichtempfindlich. Es gelingt damit, in einem Tage bei nebeligem schlechten Wetter im December ein Bild unter einem Strichnegative zu erhalten, welches sich mit Terpentinöl (Neustädter) leicht und anstandslos entwickeln liess. Das Product ist daher empfindlicher als das auf trockenem Wege hergestellte und dürfte dies wohl hauptsächlich in dem Umstande zu suchen sein, dass durch das Erhitzen mit einer Flüssigkeit von constantem Siedepunkte jede partielle Verkohlung und Ueberhitzung ausgeschlossen ist und das gewonnene Product daher keinerlei brenzliche Producte enthält. Es ist nicht nöthig, mit dem Abtreiben des Cumols so weit zu gehen, dass ein glasiges hartes Product resultirt; ein nicht zu grosser Gehalt des Rückstandes an Pserdocumol schadet keinesfalls der Lichtempfindlichkeit desselben und gibt dabei die Garantie, dass die Masse nicht überhitzt worden ist.

Das Entwickeln des Asphaltbildes.

Das Entwickeln der mit Hilfe des sulfurirten Asphalter hergestellten Bilder kann nicht mit jedem beliebigen Terpentinöle geschehen. Gut wirkt französisches Terpentinöl (entwickelt langsam und klar), österreichisches und amerikanisches Terpentinöl, die letzteren Sorten im rectificirten Zustande (Terpentingeist). Valenta hat die hier genannten Oele näher untersucht und gibt in der folgenden Tabelle einige Daten über Brechungsexponent und Drehung der Polarisationsebene (im Apparate

1) Bezogen von Trommsdorf in Erfurt (Filiale in Wien).

von Mitscherlich bei 200 mm Rohrlänge beobachtet), weil dieselben characteristisch für die Oele sind.

	Brechungs-exponent	Drehung in Graden	Temperatur
Nenstädter Terpentinöl,			
Sorte I	1,46504	+ 106	29,5 Grad C.
„ II	1,46306	+ 101	
Französisches Terpentinöl	1,46603	— 39,5	
Amerikanisches Terpentinöl,			
Sorte I	1,46644	+ 6	
„ II	1,46693	+ 21	
Ungarisches Terpentinöl	1,46791	+ 43	
Russicches Terpentinöl	1,46820	+ 39,5	

Das Terpentinöl im nichtrectificirten Zustande enthält meist freie Harzsäuren, Ameisensäure u. dergl. Um es davon zu befreien, schüttelt man es mit kohlensaurem Kali (Pottasche). Besser ist es aber, rectificirtes Oel zu verwenden, welches fast säurefrei ist. Man lässt die Platte nach der ungefähr 10 Minuten in Anspruch nehmenden Belichtung im directen Sonnenlichte auskühlen und übergiesst sie sodann in einer Tasse mit Terpentingeist. Das Bild erscheint sehr rasch und entwickelt sich vollkommen klar. Wenn das blanke Metall der Platte sichtbar wird. unterbricht man, spült unter einem Wasserstrahle gut ab und setzt dem Sonnenlichte aus (zur Härtung des Bildes) wonach das Bild gummirt wird.

Vergleich der Empfindlichkeit des sulfurirten Asphaltes mit anderen Asphaltpräparaten.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden 4procentige Lösungen von sulfurirtem Asphalt, ferners von durch Fällung der Chloroformlösung mit Aether bereitetem Präparat und von sogenanntem „Husnikschen Asphalt“ auf kleine Zinkplatten aufgegossen und die Schichten gleichzeitig ungefähr 15 Minuten im directen Sonnenlichte unter Vogel's Photometer belichtet, dann die Bilder der erstgenannten Präparate mit Terpentingeist, das Husnik'sche Präparat mit ungarischem Terpentinöl entwickelt. Es zeigte sich, dass der sulfurirte Asphalt mindestens $1^1/_2$mal so empfindlich ist als die beiden anderen Präparate.

Weitere Untersuchungen bezüglich des sulfurirten Asphaltes. Muthmasslicher Process bei der Sulfurirung.

Der syrische Asphalt besteht, wie Kayser zeigte (s. oben), aus drei verschiedenen Harzen, welche sich wesentlich von einander unterscheiden.

Valenta versuchte, wie viel ein während 4 Stunden geschwefelter (sulfurirter) syrischer Asphalt von den in Aether unlöslichen Harzen enthält. Zu diesem Zwecke behandelte er den sulfurirten Asphalt zu wiederholten Malen mit Aether bei Siedetemperatur des letzteren, bis sich nur mehr sehr wenig löste, und verdampfte dann den Aether der vereinigten Filtrate. Es hinterblieben (nach dem Trocknen bei 110 Grad C.) 24 Procent vom verwendeten Asphalt als ziemlich weiche, eigenthümlich riechende braunschwarze Masse. Von derselben wurde eine Probe in Aether gelöst und spectroscopisch untersucht. Es zeigten sich zwei scharf begrenzte Absorptionsbanden zwischen *D* und *E*, und daran schliessend eine continuirliche Absorption von *E* bis weit ins Ultraviolett[1]), wie sie dem im natürlichen Asphalt vorkommenden β-Harze entspricht. Durch Behandlung dieses Harzes mit Schwefel in der geschilderten Weise bei 150—180 Grad C. nimmt dasselbe Schwefel auf, und gibt die Chloroformlösung der Schmelze, mit der dreifachen Menge Aether versetzt, einen Niederschlag, was auf eine Umwandlung in schwefelreichere (lichtempfindlichere) Producte schliessen lässt.

Es liegt demzufolge die Möglichkeit nahe, bei genügend lange dauernder Einwirkung von Schwefel auf rohen syrischen Asphalt unter den genannten Umständen das ganze α- und β-Harz in höher geschwefelte Producte umzuwandeln und somit lichtempfindlicher zu machen.

Das in Aether unlösliche Harz erwies sich als schwarze, sehr spröde Masse ohne Geruch, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzt und von Chloroform, Benzol und Terpentinöl leicht gelöst wird. Im Spectroskop untersucht, zeigten sich dieselben Erscheinungen, welche Kayser für sein Harz fand: Fehlen der Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *F* und Beginn der vollkommenen Lichtabsorption bei *F*. Das Asphaltpräparat ist sehr lichtempfindlich und kann diese Empfindlichkeit noch weiters durch Belichten in der Sonne während kurzer Zeit (da es sonst sehr schwer löslich wird) gesteigert werden.

Nach dem Gesagten scheint das α-Harz bei der Sulfurirung zuerst vom Schwefel angegriffen zu werden, da die für dasselbe characteristische dritte Bande, wie oben angegeben, im behandelten Asphalt nicht mehr vorhanden ist.

Der chemische Vorgang bei Einwirkung des Schwefels auf den Asphalt während des Erhitzens dürfte folgender sein:

---

1) Die Probe wurde mittels des Steinheil'schen Spectrographen gemacht.

Das auf Seite 578 sub a) erwähnte Harz geht in das sub b) erwähnte Harz über nach der Gleichung:

$$2(C_{32}H_{46}S) + 2S = C_{64}H_{92}S_3,$$

welche Reaction schon beim Erhitzen auf 100 Grad C. einzutreten scheint, da der Asphalt hierbei bereits lichtempfindlicher wird. Das b-Harz geht bei weiterer Behandlung und höherer Temperatur unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in das sub c) erwähnte Harz über nach der Gleichung:

$$C_{64}H_{92}S_3 + 5S = 2(C_{32}H_{42}S_2) + 4H_2S.$$

Es scheint aber auch das c)-Harz noch Schwefel aufzunehmen und lichtempfindlicher zu werden, weil das Product des richtig geleiteten Processes lichtempfindlicher als das Präparat nach Kayser ist, wie die vergleichenden Versuche zeigten.

Versuche, betreffend die Ursache der Lichtempfindlichkeit des sulfurirten Asphaltes.

Die Frage über die wahre Ursache des Unlöslichwerdens des Asphaltes im Lichte ist gegenwärtig eine offene. Chevreul und Niepce erklärten auf Grund ihrer Versuche[1]) diese Erscheinung als einen Oxydationsprocess, zu welchem die Anwesenheit des Sauerstoffes als Element nothwendig ist; auch L. Schrank fand, dass unter einem dicht aufgeklebten Collodionhäutchen die Lichtwirkung nicht stattfindet[2]), während R. Kayser[3]) annimmt, dass keine Oxydation hierbei stattfindet, sondern dass nur eine moleculare Umlagerung der Bestandtheile des Asphaltes hierbei vor sich gehe.

Valenta wiederholte diese Versuche und fand, dass sowohl der sulfurirte Asphalt als auch roher syrischer Asphalt weder im luftleeren Raume, noch in einer Wasserstoffatmosphäre belichtet, unlöslich wird, während in derselben Belichtungszeit bei Zutritt von atmosphärischer Luft ein in Terpentinöl unlösliches Asphaltbild entsteht. Hiernach erscheint es klar, dass die Lichtempfindlichkeit des Asphaltes auf einem photochemischen Oxydationsprocess beruht, wobei jedenfalls nur äusserst kleine Mengen von Sauerstoff in Betracht kommen, weil die zwischen der Asphaltschicht und der Glasmatrize einge-

1) Compt. rend., Bd. 39, S. 391 und Bd. 41, S. 549. Ferner auch Photogr. Mittheilungen, Bd. 16, S. 228.

2) Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, I. Theil, 1. Hälfte, 1891, S. 163.

3) R. Kayser, Untersuchungen über die natürlichen Asphalte. Nürnberg 1879. — Phot. Corresp. 1879. S. 168.

schlossene geringe Luftschicht hinreicht, das Unlöslichwerden zu bewirken.

Einflüsse einiger Zusätze zum Asphaltfirniss auf die Empfindlichkeit der Schicht.

Nachdem der Asphalt in Benzol gelöst, durch Einwirkung von Sonnenlicht bei Sauerstoffzutritt, wie angeführt, lichtempfindlicher wird, versuchte Valenta durch Einleiten von ozonisirter Luft in diese Lösung einen ähnlichen Effect zu erzielen; hierbei steigt allerdings die Lichtempfindlichkeit, allein der Ozon macht einen Theil des Asphaltes unlöslich in Terpentinöl, weshalb sich derartige Bilder nicht gut entwickeln lassen.

Zusatz von Jod wirkt ähnlich, dagegen erwies sich ein Zusatz von Chinon, von welchem er eine Uebertragung der Oxydation erhoffte, als wirkungslos.

Guajakharz, ein an sich lichtempfindliches Harz, dem sulfurirten Asphalt bis zu 20 Procent zugefügt, erwies sich insofern als von Nutzen, weil die Entwicklung des Bildes leichter klar stattfindet.

Schlussergebniss.

Es sind folgende Gesichtspunkte bei der Darstellung und Benützung des sulfurirten Asphaltes massgebend:

Für Arbeiten im zerstreuten Tageslichte und wenn besonders hohe Empfindlichkeit gewünscht wird, empfiehlt es sich, diesen Asphalt von etwa noch vorhandenem b)-Harze und von Spuren brenzlicher Producte durch Pulvern und Behandeln des Pulvers mit Aether unter Umschütteln zu befreien, was in einer weithalsigen Glasflasche mit Korkstöpsel geschehen kann. Nach genügender Einwirkung (2—3 Stunden) wird der Aether abgegossen und der ungelöste Theil getrocknet, indem man ihn auf einige Lagen Filtrirpapier in dünner Schicht ausbreitet.

Zum Gebrauche werden 4 Theile sulfurirter Asphalt in 100 ccm Benzol (nicht Benzin) gelöst, die Lösung filtrirt und eventuell so weit verdünnt, dass die Schicht, welche beim Aufgiessen auf der Zinkplatte entsteht, goldgelb gefärbt erscheint. Eine $^1/_2$—1stündige Belichtung der Lösung des Asphaltes in offener Flasche und im directen Sonnenlichte ist empfehlenswerth.)

Zur Entwicklung der Asphaltbilder verwendet man säurefreies rectificirtes Terpentinöl, am besten französisches oder österreichisches Terpentinöl. Als Beschleuniger der Entwicklung bei starker Ueberexposition oder Verwendung von nach Punkt 2 behandelten Asphalt

kann zu den vorhin genannten Oelen ein Zusatz von sogenanntem ungarischen oder russischen Terpentinöl gemacht werden, welche Oele, für sich allein verwendet, das Asphaltbild angreifen würden. Als Verzögerer der Entwicklung dient ein Zusatz von Ligroin, Benzin (Petroleumbenzin) oder Baumöl zum Terpentinöl.

Das Entwickeln u. s. w. geschieht in der bereits oben (S. 601) angegebenen Weise.

VI. Photozinkotypie mittels des Asphalt-Verfahrens.

Das Einätzen des Asphaltbildes in Zink geschieht nach der auf S. 598 angegebenen Weise; die Zinkotypien sind sehr scharf, was auch von Autotypien gilt. Nur das Chrom-Fischleim-Verfahren ist in dieser Beziehung concurrenzfähig, aber nur wegen seiner gröfseren Lichtempfindlichkeit. Ueber Aetzen in Stahl und Kupfer siehe S. 593. Selbstverständlich kann auch für Zinkflach- sowie Aluminiumdruck das Asphaltverfahren verwendet werden. Besondere Beachtung verdient das photolithographische Asphaltverfahren wegen seiner originellen Ausführung und hübschen Resultate.

Ueber Zinkflachdruck mittels des Asphaltverfahrens, s. Eder's Jahrbuch für 1890, S. 358 und 1895, S. 531; über Combination von Asphalt mit Chromat-Albumin s. Eder's Jahrbuch f. 1887, S. 331; 1888, S. 491.

VII. Photolithographie mittels des Asphalt-Verfahrens.

Die ersten Versuche über Anwendung des Asphalt-Verfahrens zur Herstellung von Photolithographien rühren von Lemercier, Lerebours, Barreswil und Davanne in Paris her[1]), welche gemeinschaftlich über diesen Gegenstand arbeiteten und zwar erfolgreich, weil Photochemiker und Drucktechniker zusammenhalfen. Die Genannten stützten sich offenbar auf die Arbeiten von Niepce dem Aelteren, publicirten ihre Arbeiten im Februar 1854 und scheinen keine Kenntniss von den von Niepce de Saint-Victor 1853 publicirten Untersuchungen gehabt zu haben, oder gingen selbständig vor.

Lemercier, Lerebours, Barreswil und Davanne äufsern sich im „Bulletin de la société d'encouragement“ folgendermassen:

„Um auf Stein vermittelst der Photographie ein Bild zu erhalten, welches dieselben Eigenschaften wie die lithographische Zeichnung

1) Bulletin de la Soc. d'encouragement 1854, S. 84. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 132, I, S. 65.

besitzt, ist eine Substanz erforderlich, die folgende Bedingungen vereinigt:

1) muss sie auf dem Steine eine gleichförmige und regelmässige Schicht bilden;
2) muss sie für das Licht empfindlich sein, so dass ein späteres Abwaschen alle weissen Theile der Zeichnung blosslegen und die Halbtöne entwickeln kann;
3) muss sie auf dem Stein so haften bleiben, dass sie denselben gegen die Wirkung der Aetze schützt;
4) endlich muss sie einen Ueberzug darstellen, welcher die gewöhnliche lithographische Schwärze annehmen kann.

Als Substanz, welche obige Bedingungen erfüllt, verwenden die Erfinder das Asphalt und geben folgende Vorschriften: Man suche unter den verschiedenen Sorten diejenige aus, welche am empfindlichsten für das Licht ist. Um dies zu prüfen, genügt es, eine Auflösung davon in Aether zu machen, sie auf irgend einer Fläche, z. B. einem Blatte Papier, zu verbreiten und dem Lichte auszusetzen. Der beste Asphalt ist dann derjenige, welcher nach der Exposition dem Waschen mit Aether am meisten widersteht.

Von dem geeigneten Asphalt nehme man eine gewisse Quantität, die sich jedoch nur durch Erfahrung bestimmen lässt, weil die Auflöslichkeit der verschiedenen Sorten Asphalt sehr verschieden ist, zerreibe sie zu einem feinen Pulver und löse dies in Schwefeläther auf. Diese Auflösung soll auf dem lithographischen Steine eine sehr dünne regelmässige Schicht geben, welche ein Korn zeigt, und mit der Loupe betrachtet soll die Harzschicht auf der ganzen Oberfläche einen regelmässigen Bruch darbieten.

Die Feinheit des Korns ist bedingt durch den hygroscopischen Zustand des Steines (ob er feucht oder trocken ist), ferner durch die richtige Temperatur, die so hoch sein soll, dass der Aether sich rasch verflüchtigt, und ebenso durch die Concentration des Firnisses.[1])

Nach Angabe der Herren Lemercier etc. soll die Bildung des nöthigen Korns erleichtert werden, wenn man dem Aether etwas von einem Auflösungsmittel zusetzt, welches weniger flüchtig ist als er selbst.[2])

Um den Firniss aus Asphalt und Schwefeläther auf den lithographischen Stein aufzutragen, lege man diesen vollkommen horizontal,

---

1) Nähere Angaben über den Einfluss der Feuchtigkeit, Temperatur u. s. w. fehlen leider.

2) Es dürften hierzu die Oele erster Klasse von Niepce tauglich sein.

reinige ihn mittels eines Pinsels von allem Staub und giesse so viel von dem sorgfältig filtrirten Firniss darüber, als erforderlich ist, um die ganze Oberfläche zu bedecken. Was zu viel ist, lasse man an den Rändern abfliessen, fahre noch mit einem Glasstabe an diesen auf und ab, um zu verhindern, dass die Flüssigkeit von den Rändern zurücktritt und dort eine dickere Schicht bildet.

Bis die aufgetragene Harzschicht trocken ist, muss man aufs sorgfältigste allen Staub vermeiden, ja sogar jede Bewegung in der Luft zu verhüten suchen, welche die überstehende Flüssigkeit in wellenförmige Bewegung bringen und zu ungleich dicken Stellen in der Harzschicht Veranlassung geben könnte.

Wenn das Harz vollständig trocken ist, lege man ein negatives Lichtbild (auf Glas oder Papier) auf und setze den Stein dem Lichte aus. Wie lange dies geschehen muss, hängt von der Natur des Gegenstandes und der Intensität des Lichtes ab.

Sobald die Operation des Uebertragens beendigt scheint, nehme man das negative Bild fort und wasche den Stein mit Aether. Ueberall, wo das Licht gewirkt hat, ist der Asphalt unauflöslich geworden und bleibt folglich auf dem Steine haften; es löst sich dagegen an allen Stellen auf, wo das Licht durch die Schatten des Negativs abgehalten war.

War die Dauer der Exposition zu kurz, so ist das Bild auf dem Stein zu leicht und bietet keine Halbtöne dar, im entgegengesetzten Falle ist das Bild schwer und die Halbtinten sind verloren.

Es ist nöthig, beim Waschen eine reichliche Menge Aether anzuwenden, weil sich sonst Flecken bilden, die nicht mehr zu beseitigen sind.

Ist das Bild gut gelungen und trocken, so präparirt man es ganz auf dieselbe Weise wie eine lithographische Kreidezeichnung. Man säuert mit schwacher gummihaltiger Säure, wäscht mit Wasser sorgfältig ab und walzt wie gewöhnlich ein. Sollte es nöthig sein, so kann man das Bild wie bei lithographischen Zeichnungen, die dick werden wollen, mit Terpentingeist auswaschen.

Ein gut präparirter, gehörig gesäuerter Stein, dessen Asphalt nicht durch zu lange Exposition verbrannt wurde, nimmt nach Angabe der Erfinder beim ersten Einwalzen unmittelbar Schwärze an und giebt eine Zeichnung von dichtem, regelmässigem Korn, ohne dass die mindeste Retouche nöthig wäre.

Das Drucken geschieht wie bei gewöhnlichen lithographischen Zeichnungen und der Stein soll eben so viel aushalten wie eine gewöhnliche Lithographie; ja es sollen die Abzüge beim Fortdruck sogar klarer und durchsichtiger werden, als sie beim Andruck waren.“

Im Jahre 1855 griff Prof. Mac-Pherson in Rom diese Methode der Photographie auf[1]) und in den Jahren 1856 und 1857 wurden Details seiner Methode bekannt.[2]) Dieselbe ist insofern von Wichtigkeit, als hierbei zum ersten Male zielbewusst gekörnte Lithographie-Steine benutzt und auf die Erzielung von Halbtonbildern hingearbeitet wurde. Da diese Publikation historisches Interesse darbietet, so wollen wir sie im folgenden mittheilen:

„Man nimmt ein Stück Asphalt, etwa $1^1/_2$ Zoll im Gevierte, stosst es in einem Mörser zu einem sehr feinen Pulver und schüttet dies in eine verschliessbare Flasche. Darauf werden 6 Unzen reiner Schwefeläther gegossen; das Ganze wird 10 Minuten geschüttelt und dann 5 Minuten stehen gelassen, bis der gepulverte Asphalt zu Boden gefallen ist, wobei der Aether zwar vollkommen durchsichtig bleibt, aber eine gesättigt braune Farbe erhält. Diese Flüssigkeit ist unverwendbar, sie wird in eine andere Flasche abgegossen, um später durch Destillation wieder reinen Aether daraus zu erhalten. In die den Harzsatz enthaltende Flasche werden abermals 6 Unzen reiner Aether gegossen, es wird eine Viertelstunde lang geschüttelt, der Inhalt dann durch Filtrirpapier in eine reine verschliessbare Flasche gefüllt; der zurückbleibende Satz weggeworfen. Die Flüssigkeit muss eine schön braune, durchsichtige Farbe besitzen. Man nimmt einen lithographischen Stein (die blauen sind besser als die gelben), der mit einem sehr feinen Korn präparirt ist, wie für eine Kreidezeichnung, legt ihn auf einen Tisch in einem Zimmer mit gewöhnlichem Tageslichte, aber bei Vermeidung von direkten Sonnenstrahlen, und richtet ihn mittels einer Wasserwage ganz horizontal. Es darf kein Luftzug in dem Zimmer sein, und der Arbeiter soll sich deshalb sowohl vor als während der Arbeit so wenig als möglich bewegen. Auch den Athem einige Sekunden zurückhalten, um jeden Luftstrom und so Staub abzuhalten. Man schütte so viel von der Flüssigkeit in ein Weinglas, als erforderlich ist, nur die Oberfläche des Steines zu bedecken, die Menge selbst wird nur durch Erfahrung erlernt. Nun giesse man ruhig und langsam aber regelmässig die Flüssigkeit auf die Mitte des Steines, wobei sie sich allsogleich über die ganze Oberfläche ausbreitet. In weniger als einer Minute wird der ganze Aether verdunstet sein, und eine trocken aussehende lichtbraune Fläche zurücklassen. Das Negativ, wenn es Glas ist, muss dann auf

1) Ramsey hielt hierüber einen Vortrag in der Versammlung der British Association for the advancement of science zu Glasgow im September 1855.

2) Polytechn. Notizbl. 1856, S. 89. Polytechn. Centralblatt 1856, S. 695. — Phot. Notes 1857, S. 6. — Humphrey's Phot. Journ. Bd. 8, S. 374. — Kreutzer's Jahresbericht f. Phot. 1857, S. 314.

den Stein niedergelegt werden, und zwar sorgfältig auf einmal auf den gewünschten Theil, indem es später nicht verschoben werden darf. Es ist gut, das Negativ mit Streifen von bekleistertem Papier zu umgeben, um dasselbe auf diese Art fest an den Stein anschliessen zu können, und so zu verhindern, dass Staub oder Luft zwischen den Stein und das Negativ komme. Dann kann man ihm dem Lichte aussetzen. Die Belichtung mufs nach der Erfahrung des Arbeiters geregelt werden. Nach seiner Erfahrung wechselt sie von $^1/_2$ Stunde bis zu 3 Tagen, er hält aber die letztere ohne Sonne für erfolgreicher als die von $^1/_2$ Stunde mit der Sonne. Der Stein wird dann ins Arbeitszimmer gebracht, die bekleisterten Streifen rund herum mit einem Federmesser abgeschnitten, das Negativ auf einmal behutsam emporgehoben und die Papierstreifen vom Steine entfernt. Dann wird eine Zinkbadschale horizontal auf den Tisch gestellt, so viel Aether hineingegossen, dass er eine Tiefe von $^1/_8$ Zoll hat, und der Stein mit der Oberseite nach abwärts ruhig und ohne Unterbrechung darein gesenkt. Nach 8 oder 10 Sekunden bewegt man ihn zwei- oder dreimal zu einem Winkel von 45 Grad auf und ab. Nun muss der Stein mit grosser Geschicklichkeit mit einer einzigen Bewegung umgedreht werden, so dass seine Vorderseite nach aufwärts kommt, und man lässt ein Ende desselben an der Seite der Badschale angelehnt, welche nicht mehr als 3 Zoll hoch sein soll. Ein Gehülfe giesst jetzt einige Unzen reinen Aether in ununterbrochener Bewegung vorwärts und zurück über das obere Ende des Steines. Der Aether läuft schnell ab und entfernt jene kleinen Theilchen von Harz, welche durch das Waschen im Bade nicht vollkommen abgespült wurden. Nun stellt man den Stein auf einem Tische, gegen eine Wand gelehnt, auf, und man hat das Bild auf dem Steine vor sich. Sollten die Schatten, anstatt dunkel zu sein, licht erscheinen, und die Lichter dunkel, so fand Ueberbelichtung statt, und der Stein ist unbrauchbar. Der Stein wird nun vom Drucker geätzt wie eine Kreidezeichnung, dann auf gewöhnliche Art mit Gummi bedeckt, und am folgenden Tage ist er zum Abdrucken fertig. Retouchen können nicht geschehen, Buchstaben aber mit Hilfe lithographischer Tinte nach Erforderniss beigefügt werden. Er hat 500 Abdrücke von einem einzigen Steine genommen und zwischen dem ersten und letzten keinen Unterschied bemerkt."

Das Verfahren bot grosse Schwierigkeiten, welche Macpherson kaum bezwang und selbst Lemercier, einer der geschicktesten Lithographen seiner Zeit, sowie seine Mitarbeiter veranlassten, auf die Ausbeutung des Patentes zu verzichten (Belloc, Les quatres branches de photogr. Paris 1855). Allerdings gab Lemercier das Verfahren nicht gänzlich

auf, sondern suchte es allmählich zu verbessern, wozu er in seiner berühmten lithographischen Anstalt reichlich Gelegenheit hatte.

Lemercier war der erste, welcher den Nuancen-Doppeldruck im photolithographischen Halbtonverfahren einführte. Er legte in der Sitzung der französischen Photographischen Gesellschaft vom 20. Juli 1860 photolithographische Halbtonbilder vor, welche durch Abdrücke von zwei Steinen hergestellt waren; diese beiden Steine waren von einem einzigen Negativ copirt, die verschieden lang belichtet waren, so dass das eine besser die Details in den Halbtönen, das andere besser Kraft in den Schatten besafs.[1])

Lemercier war also mit dem photographischen Asphalt-Verfahren um diese Zeit sehr weit vorgeschritten.

Mittlerweile begann man auch in der Wiener Hof- und Staatsdruckerei sich mit diesen Methoden zu befassen.

Im Jahre 1857 wurde das Asphalt-Verfahren zur Photolithographie für Strich-Reproductionen (Arabesken mit Figuren) von Hofrath Auer in der Wiener Hof- und Staatsdruckerei verwendet und im Jahre 1860 beschrieben.[2]) Die bereits oben erwähnte 5procentige Chloroform-Asphaltlösung wurde durch Uebergiessen auf den lithographischen Stein aufgetragen, $^1/_4$ Stunde lang trocknen gelassen, dann ein abgezogenes Collodionnegativ aufgelegt und 1—2 Stunden in der Sonne belichtet. Hierauf wird der Stein mit Terpentinöl entwickelt (mit dem Terpentinöl in grossen Massen übergossen), mit Wasser abgespült und getrocknet.

Die Herstellung von Halbton-Lithographien mittels des photographischen Asphalt-Processes unter Anwendung des gekörnten Steines hat (neben den bereits erwähnten Arbeiten Lemercier's und Mac-Pherson's) insbesondere Carl von Giessendorf in Wien gefördert. Derselbe arbeitete in den fünfziger Jahren in der Hof- und Staatsdruckerei in Wien und kam selbständig zu Verbesserungen des Asphalt-Verfahrens auf gekörntem Stein. Anfangs der sechziger Jahre führte er sie in die lithographische Anstalt von Reiffenstein u. Rösch in Wien ein. 1864 waren solche Drucke in der Wiener Photogr. Ausstellung ausgestellt. Reiffenstein übertraf nach Giessendorf's Tod (1866) seinen Lehrer weit, aber diese Arbeiten (an welchen sich auch Ludwig Schrank betheiligte) fanden damals trotz ihrer Güte wenig Verständniss, verschwanden allmählich wieder, bis in den achtziger Jahren

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1860, S. 197; Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860, I. S. 296.
2) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. I, S. 105.

Orell Füssli in der Schweiz ein ähnliches Princip zur Ergänzung seiner farbigen Photolithographie anwendete.

Dadurch gewann das ältere Verfahren Giessendorf's und Reiffenstein's erhöhtes Interesse, weshalb Schrank (Phot. Corresp. 1889 S. 1) dasselbe genauer beschrieb: Die Asphaltlösung (entweder Asphalt-Benzol oder Asphalt-Chloroform) wurde auf den Stein gegossen; bei linearen Reproductionen auf einen vollkommen glatten, bei Halbtonmanier auf einen gekörnten Stein. Man benutzte dabei eine sehr dünne Schicht von etwa tiefbroncegelber Farbe, weil dünne Schichten in gleicher Kraft die Druckschwärze annehmen wie dichte und weniger Schwierigkeit bei der Belichtung bieten.

Wenn bei relativ stärkeren Asphaltschichten die Lichtwirkung stellenweise nicht bis an den Stein vordringt, wird beim Entwickeln das Bild unterwaschen und partienweise (vorzüglich in den Halbtönen) hinweggeschwemmt.

Aber auch bei dünnen Asphaltschichten, welche also bis zur Reife der Mitteltöne exponirt werden müssen und dann immer ein monotones Bild geben, kann man nicht sofort das Bild einschwärzen, weil die entwickelte Platte die fette Farbe überall dort, wo Asphalt liegt, gleichmässig annehmen würde.

Diesem vorzubeugen wurde das entwickelte Bild mit Ossa Sepia oder feinst gepulvertem Bimsstein durchgeschliffen. Vermöge dieser Manipulation werden die Spitzen des Kornes blossgelegt und der Aetzung zugänglich gemacht. Beharrlicheres Schleifen an einzelnen Stellen machte diese im vollendeten Drucke lichter. Man nannte diese Operation das Oeffnen der Schicht, und ihr Gelingen hing natürlich von dem grösseren oder geringeren Verständnisse des Lithographen ab. Dieser übrigens naheliegende Kunstgriff wurde lange geheim gehalten.

Die Kornspitzen, wie die den gedeckten Partien des Negativs entsprechenden Stellen zeigen nach der Belichtung, Entwicklung und Oeffnung den blanken Stein, wurden mit Gummi und Salpetersäure, wie in der Lithographie üblich ist, übergangen und nahmen hierauf die fette Farbe nicht mehr an. Um kräftige Schatten zu erhalten, wurde an den dunkel gewünschten Stellen nur wenig geschliffen oder ein zweiter Stein von demselben Negative angefertigt, jedoch mit kurzer Exposition, damit nur die Kraftstellen erschienen, und dieser Stein über den ersten monotonen gedruckt. So besteht die in der Phot. Corresp. 1865 publicirte Asphalt-Photographie aus drei übereinandergedruckten Tönen und bringt eine ganz hübsche Wirkung hervor.

Um das Jahr 1886 stellte die Firma Orell Füssli u. Co. in Zürich photolithographische polychrome Halbtonbilder aus;[1]) die für den Druck der verschiedenen Farben erforderlichen lithographischen Drucksteine wurden nach einem einzigen Negativ hergestellt; es mufs dann ein Chromolithograph zur Seite stehen, welcher sogleich auf dem Steine die nöthige Retouche (Ueberzeichnung oder Herausschleifen von Bildstellen) vornehmen kann. Das Verfahren wurde am 4. Januar 1888 für Oesterreich-Ungarn zum Patente angemeldet, aber so lange als möglich geheim gehalten. Heute weiss man jedoch das Princip des Verfahrens, welches mit dem vorhergehenden sich deckt (s. oben) und in folgendem besteht[2]): Die auf dem gekörnten Steine befindliche lichtempfindliche dünne Asphaltschicht wird unter einem verkehrten abgezogenen Negative belichtet, das Bild direct am Stein entwickelt, wodurch dasselbe, je nach der Structur des Asphaltes, ein feineres oder gröberes Korn annimmt, und damit ein Resultat erzielt, welches den Character eines Lichtdruckes zeigt. Das Asphaltbild wird mit Terpentinöl oder einem Gemisch von 6 Theilen Petroleum mit 1 Theil Benzin entwickelt.

Das Asphaltbild nimmt dann die fette lithographische Farbe mit Leichtigkeit an und widersteht gut den Säuren. Ueber die Details der Durchführung des Orell Füssli-Verfahrens darf vertragsmässig nichts mitgetheilt werden, doch hat, wie das deutsche Patentblatt mittheilt, die Firma Wetzel u. Naumann in Leipzig Anfang der neunziger Jahre ein Buntdruckverfahren mit der Asphaltmethode eingeführt, welches ähnlich sein dürfte. Die Herstellung der Drucksteine für die drei Farben vollzieht sich nach dem Verfahren von Wetzel u. Naumann in drei Stadien. Im ersten Stadium erfolgt die Belichtung des mit Asphalt überzogenen gekörnten Steines durch längere Zeit, wobei die Asphaltsteine für hellere Farben widerstandsfähiger werden, während die „Kraftsteine“ kürzer belichtet werden.[3]) Im zweiten Stadium erfolgt das Entwickeln, welches bei hellen Farbsteinen weniger lange erfolgt als bei den Kraftsteinen (Schlagschatten u. s. w.); die letzteren werden sehr stark (mit Terpentinöl) entwickelt. Die Behandlung der Farbsteine ist verschieden.

Es fehlt jetzt nur noch, dass die feinen Details auf den hellen Farbsteinen noch nicht erkennbar sind, soweit dieselben unten in kräftigen Partien sich befinden und z. B. aus Farben bestehen, welche stark

---

1) C. Kampmann, Freie Künste. 1893, Bd. 15, S. 101.
2) O. Volkmer, Phot. Corresp. 1889, S. 357.
3) C. Kampmann, Freie Künste, Bd. 15, S. 102.

auf die lichtempfindliche Schicht wirken, daher durch die Belichtung stark widerstandsfähig wurden. Diese feinen Partien der Zeichnung müssen zur richtigen Entfaltung der Details klar zum Vorschein kommen, sonst würde das Bild eine unscharfe Copie des Originales werden, dem die Gliederung fehlt. Dieser Mangel soll durch die Behandlung des Steines im dritten Stadium beseitigt werden, indem man das Bild noch stärker mit kräftigen Oelen, wie Terpentinbenzol, auswäscht. Weil aber bei dieser Operation auch solche zartere Stellen weggewaschen würden, welche auf dem betreffenden Farbstein bleiben sollen, so müssen dieselben zuerst mit Gummi gedeckt werden. Hierauf werden die unbedeckten Stellen, welche in diesem Stadium die Einzelheiten des Bildes noch nicht erkennen lassen (also noch eine zusammenhängende Fläche bilden), mit dem Oelpinsel kürzer oder länger bestrichen. Andere Stellen, welche weniger dunkel sind, werden nur kurz bestrichen. Dabei fangen die betreffenden Stellen des Bildes an lichter zu werden, die Einzelheiten der Zeichnung kommen nach und nach zum Vorschein, schliesslich zeigt sich das ganze Bild so, wie es sein soll. Diese Manipulation nennt man partielle Entwicklung. Zum Schlusse werden die mit Gummi gedeckten Stellen abgewaschen, und der Stein ist druckfähig. Wesentlich dürfte es zum ganz klaren Verständniss dieses beschriebenen Verfahrens beitragen, wenn wir noch den Patent-Anspruch im Worlaut, dem Photogr. Archiv 1889 entnommen, anfügen:

Patent-Anspruch Wetzel-Naumann's:

Zur Herstellung von Farbplatten für Buntdruck, ein Verfahren, darin bestehend, dass die wiederzugebende Zeichnung mittels eines einzigen Negatives auf die, den verschiedenen Farben des Bildes entsprechenden Platten übertragen wird und die solcherart hergestellten Platten in den verschiedenen Farbtonpartien dadurch abgegrenzt werden, dass zuerst die dunklen Farbtonstellen bei Entwicklung des Bildes auf der Platte gedeckt werden, hierauf bei fortgesetzter Entwicklung des Bildes auf der Platte die Abdeckung der minder dunklen Partien der Zeichnung stattfindet, und so fort mit den verschiedenen Farbabstufungen, bis am Ende der Entwicklungsperiode die nicht zu dem betreffenden Farbenton gehörigen Stellen des Bildes von der Platte verschwunden sind.

Diese beiden Verfahren von Orell Füssli und Wetzel u. Naumann sind also keine rein photographischen Verfahren, sondern beanspruchen sehr viel Retouche und Nachhilfe durch die Hand des Zeichners.

In neuerer Zeit beschreibt der Vicedirector der Wiener Hof- und Staatdruckerei G. Fritz das lithographische Asphalt-Verfahren in seiner gegenwärtig geübten Form:[1])

„Das Ueberziehen des Steines.

Mit einer der vorher genannten Asphaltlösungen oder mit der Lösung:

20 g Asphalt,
300 g Chloroform,
100 g Benzol und
20 Tropfen Lavendelöl

wird nun der Stein oder die Zinkplatte überzogen. Die Lösung muss dünnflüssig sein, damit sie sich am Stein gut ausbreiten kann und keine mehr oder weniger gedeckten Stellen bildet.

Die nachfolgenden Manipulationen müssen im Dunkeln ausgeführt werden.

Der Stein, welcher zur Anwendung kommt, muss gut geschliffen, mit trockenem Bimsstein nachgeschliffen, gut abgestäubt und vollständig plan sein, er darf absolut keine Vertiefungen haben, weil sich dort das Negativ nicht anlegen würde. Diese Stellen würden hohl copiren und man hätte damit ein schlechtes Resultat.

Das Quantum der beiläufig nöthigen Lösung wird nun in die Mitte eines gut geschliffenen Steines gegossen und durch Hin- und Herschwenken die Lösung möglichst gleichmässig am Stein vertheilt, zur vollständigen Vertheilung der Lösung kommt der Stein auf die Drehscheibe und wird einige Zeit in Rotation erhalten. Die Asphaltschicht muss möglichst dünn am Stein sein, etwa dass sie gelblich braun erscheint, dabei wird immer die Farbe des Steines in Betracht zu ziehen sein.

Wenn der Stein nun überall gedeckt ist, kann die Schicht sehr dünn sein, dagegen wird, wenn sie zu dick wäre, dieselbe nicht durchcopirt und würde sich mangelhaft entwickeln, indem zu viel vom Asphalt in Lösung geht. Kommen Zinkplatten zur Anwendung zum Druck, so werden sie vorher, wie oben angegeben, präparirt. Zinkplatten für Hochätzung müssen gut geschliffen und polirt sein und dürfen nicht „fetten“. Die Zinkplatten werden ebenso wie die Steine überzogen.

Das Copiren.

Wenn die Schicht vollkommen trocken ist, was ungefähr nach 15 Minuten der Fall ist, kann zum Copiren geschritten werden. Zu

1) G. Fritz, Die Photolithographie. 1894, S. 101.

diesem Zweck wird entweder das Negativ mit der Schichtseite auf den asphaltirten Stein gelegt und mit Schraubenzwingen angepresst oder es wird in eigens dazu construirten, sehr stark gebauten und mit dicken Gläsern versehenen Copirrahmen mit der Glasseite nach unten und auf das Negativ der Stein mit der asphaltirten Seite aufgelegt, der Copirrahmen sodann geschlossen und dem Lichte ausgesetzt. Die Belichtung dauert, je nach der Stärke des Lichtes und der Natur des Negatives, 15 Minuten bis zu $1^1/_2$ Stunden. Wenn die Asphaltschicht am Stein dünn und das Negativ klar war, so kann bis zu 18—20 Grad des Vogel'schen Photometers copirt werden. Immerhin erheischt diese Art von Copirung eine ziemliche praktische Erfahrung, weil verschiedene Faktoren, wie die Stärke der Asphaltschicht, die Dichte des Negativs, sowie die Feinheit der Zeichnung zu berücksichtigen sind. Man wird daher begreifen, dass die Asphaltschicht immer möglichst gleichmässig aufgetragen werden muss.

Wenn zu lange copirt wurde, entwickelt sich der Stein entweder gar nicht oder nur stellenweise, ist dagegen nur wenig copirt, so geht die Zeichnung entweder ganz oder theilweise in Lösung. In beiden Fällen erhalten wir ein ungenügendes Resultat. Sehr klare Negative in den Zeichnungsstellen und möglichst gut gedeckt im Planium sind hier mehr wie beim Chrom-Gelatine-Process eine Bedingung für gutes Gelingen.

Das Entwickeln und Einschwärzen.

Nach der richtigen Copirung wird der Rahmen sammt dem Stein in die Dunkelkammer gebracht, derselbe aus dem Copirrahmen herausgenommen und zum Entwickeln geschritten. Für gewöhnlichen syrischen Asphalt kann rectificirter Terpentin verwendet werden und kann man auf zweierlei Weise vorgehen. Der Stein wird in eine Untertasse möglichst wagrecht gelegt und sodann mit Terpentin übergossen, den man eine Weile am Stein stehen lässt, dann in die Tasse abgiesst. Nun kommt neuer Terpentin auf den Stein und zwar so lange, bis die Zeichnung rein und klar zum Vorschein kommt. Der abgelaufene Terpentin kann für Waschzwecke verwendet werden. Man kann aber auch einen Rand von erwärmter Guttapercha um die Zeichnung machen, dann Terpentin aufgiessen und den Stein so lange auf- und abbewegen, bis die Zeichnung entwickelt ist.

Die stark lichtempfindlichen Asphaltsorten von Husnik und Valenta sind in Terpentin wesentlich leichter löslich wie der gewöhnliche syrische Asphalt. Man muss beim Entwickeln recht vorsichtig zu Werke gehen und den Terpentin am Stein nicht längere Zeit stehen lassen, sondern denselben in geeigneter Stellung damit nur übergiessen und gleich

ablaufen lassen. Das Uebergiessen kann nach Bedarf wiederholt werden. Sehr sicher und gut lässt sich entwickeln, wenn man die Hälfte Leinöl und Terpentin anwendet, was allerdings den Nachtheil hat, dass der Stein fett wird, was sich aber vom geschickten Drucker beheben lässt.

Nach dem Entwickeln wird der Stein unter starker Wasserbrause gewaschen, dann im Lichte trocknen gelassen, da hierdurch die Asphaltschicht gegen die Aetze widerstandsfähiger wird und dann mit neutralem oder sehr wenig angesäuertem Gummi überzogen. Nach dem Gummiren trocknet man wieder und lässt den Stein mindestens einige Stunden ruhig stehen, worauf zum Einwalzen, Aetzen und endlich zum Scharfätzen geschritten werden kann.

Die Zinkplatte wird nach dem Entwickeln gleichfalls gut abgespült, sodann trocknen gelassen, mit dünner Gummilösung, hierauf mit Aetze aus Galläpfeltinktur oder Gallussäure und Phosphorsäure behandelt und eingeschwärzt.

Copien auf Zinkplatten für Hochätzung werden nach dem Entwickeln gummirt, und wenn die Asphaltschicht unverletzt ist, ohne mit dem Schwamm anzureiben, was die Zeichnung verdickt, in sehr verdünnter Salpetersäure durch einige Minuten angeätzt.

Viele Steindrucker haben die Gewohnheit, was übrigens bei manchen Umdrucken nothwendig ist, die Copie mit fetter Farbe anzureiben. Es ist dies folgender Vorgang: Fette Umdruckfarbe wird mit etwas Terpentin verdünnt und mit einem weichen Schwamm wird die Zeichnung, nachdem der Stein gummirt, trocknen gelassen und dann gewaschen wurde, mit dieser verdünnten fetten Farbe überwischt, wobei sich die Farbe an den Zeichnungsstellen absetzt, dieselben verstärkt, bei nicht sehr vorsichtiger Manipulation aber zugleich verdickt. Dies ist bei Asphaltcopien vollständig unnütz und für andere direkte Copien sowie auch für gute Chrom-Gelatine-Uebertragungen in den meisten Fällen entbehrlich. Der belichtete Asphalt verbindet sich so innig mit dem Stein, dass ein Verstärken mit fetter Farbe gar nicht nothwendig, ja vollständig zwecklos ist, weil die Farbe die harte Asphaltschicht weder durchdringen noch mit derselben sich verbinden kann. Die Asphaltschicht allein ist auch gegen jede Aetze so widerstandsfähig, dass es auch nach der Richtung unnütz ist, sie zu verstärken.“

Eckstein's Steinheliogravure.

In neuerer Zeit arbeitet Eckstein eine Methode der Asphalt-Lithographie aus, welche er „Steinheliogravure“ nennt.[1])

1) O. Volkmer, Phot. Corresp. 1896, S. 3. Eder's Jahrb. f. Phot. 1890, S. 367.

Eckstein hat zur Durchführung seiner verschiedenen photographischen Aufgaben, sowie Reproductionen im Kunstfache, ganz originelle Verfahren der Litho- und Photholithographie ersonnen und neuestens sogar eine Art Photogravure in Stein, mit welchem letzteren Verfahren Gegenstände im Kunstfache nach photographischen Naturaufnahmen mit Tonabstufungen, in einer oder in mehreren Farben reproducirt werden können, die Herstellung erfolgt manchmal selbst mit nur einem Druck.

Die Basis zu diesen diversen Verfahren auf Stein bildet ein mit grofser Sorgfalt und Accuratesse hergestellter Raster-Mutterstein.

Hierzu nimmt man einen Stein bester Qualität, nämlich von grauer Farbe, welcher vor allem keine kalkigen Flecke, Adern oder Löcher besitzen darf. Derselbe wird an seiner Oberfläche mit feiner Oxalsäure und Wasser mit einem groben Tuch polirt, bis die Oberfläche gleich einem Krystalle glänzt. Hierauf bekommt die so polirte Oberfläche des Steines eine sehr dünne, aber gleichmässige Asphaltschicht. — Die Lösung hierzu besteht aus:

5 Theilen Asphalt,
6 „ weissem Wachs,
6 „ Stearinsäure,

welcher Mischung man während des Kochens tropfenweise eine Lösung von 2 Theilen Soda zusetzt. Diese ziemlich harte Mischung wird in Terpentinöl gelöst, filtrirt und in gut verspundeten Flaschen zum Gebrauch aufbewahrt.

Man giesst nun in die Mitte des horizontal gestellten Steines eine entsprechende Menge von dieser Asphaltlösung und vertheilt sie durch Anwendung einer lithographischen Farbwalze, bis der Ueberzug vollständig gleichmässig geworden und eine lichtbraune Färbung zeigt.

Ist diese Schicht erhärtet, so werden mit einer Liniir- oder Rastrirmaschine durch die ganze Oberfläche des Steines mit dem Diamanten feine parallele Linien gezogen, welche so nahe liegen, dass selbe dem Auge wie ein flacher Ton erscheinen. Dabei kommen 8 bis 10 Linien auf 1 mm.

Nachdem die Rastrirung mit der Maschine vollendet ist, wird der Rand des Steines mit einer etwa $^1/_2$ cm hohen Schicht von Wachs umgeben und dann der Raster geätzt. — Eckstein führt dies in einem eigenen Locale durch, woselbst eine Wasserbrause installirt und darunter ein grosses, entsprechend tiefes Wasserbecken, als eine Art Aetzbottich, placirt ist. Der Stein wird nun im Aetzbottich in einen eisernen Rahmen gelegt, mit einer Wasserwaage sorgfältig horizontal gestellt und darin mit Schrauben befestigt.

Hierauf wird die bereits vorgerichtete Aetzflüssigkeit, bestehend aus:

16 Theilen reiner Salpetersäure,
60 „ 36gradigem Alkohol und
3500 „ Regenwasser,

rasch und gleichmässig darübergegossen, mit der Uhr in der Hand genau eine halbe Minute einwirken gelassen, hierauf schnell der Stein mit seinem Rahmen gegen die Tiefe des Wasserbeckens geneigt und mittels der Brause ein kräftiger Wasserstrahl darüber laufen gelassen.

Der Stein wird dann eingeölt, der Asphaltüberzug mit Terpentinöl entfernt, dem Raster die Farbe gegeben, womit er zum Abnehmen von Ueberdrucken bereit ist und den sogenannten Mutter-Rasterstein bildet.

Je nach der Beschaffenheit des zu reproducirenden Originales kann man einen einfachen, doppelten und vierfachen Umdruck desselben auf Stein machen, womit der einfache parallele Raster, der einfach und dreifach gekreuzte Raster, Fig. 139, 140 und 141, entsteht. Der letztere gibt dem Bilde ein sternchenartiges Korn und eignet sich besonders für Reproductionen mittels der Stein-Photogravure.

Fig. 139.

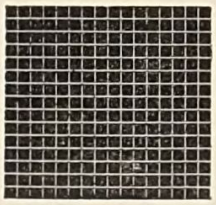


Fig. 140.

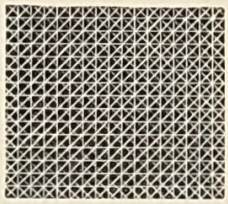


Fig. 141.

Zur Herstellung eines Steines mit Rasterumdruck in einer der vorhergehend bemerkten drei Arten wird ein glatt geschliffener und gut mit Oxalsäure polirter Stein vorgerichtet. Man macht sich dann auf eigens zum Ueberdruck gestrichenem Papier einen Abzug vom Mutter-Rastersteine, feuchtet denselben von rückwärts und, wenn er halb trocken geworden, legt man ihn auf den glatt polirten Stein und macht den Umdruck. Hierauf behandelt man den Stein auf seiner Oberfläche mit warmem Wasser, um das Papier abzuheben und das Rasterbild am Stein sitzen zu haben; mit kaltem Wasser wird hierauf der Umdruck ausgewaschen.

Weil das Glattpoliren des Steines mit Kleesalz geschieht, so muss vor dem Abdrucke des Rasters der Stein von jeder Spur Kleesäure befreit sein, weil sonst der Ueberdruck beim Entwickeln mit fortgeht und das Resultat mangelhaft wird.

Macht man hierauf in analoger Weise senkrecht zur ersten Linienlage einen zweiten Umdruck oder nach beiden diagonalen Richtungen

einen dritten und vierten Umdruck, so erhält man die Rasterarten ad Fig. 140 und 141. — Zum Schlusse wird der Raster mit Colophonium eingestaubt, der Ueberschuss des letzteren mit einem Pinsel aus Baumwollbäuschchen gut entfernt und das Colophonium mit Aether an das Rasterbild angeschmolzen. — Ein so vorgerichteter Stein ist nun zur Herstellung einer Stein-Photogravure verwendbar.

Zu diesem letzteren Verfahren der Reproduction benöthigt man ein sehr klares und weiches photographisches Negativ, von dem ein Glaspositiv in Kohle abgenommen wird. Unter diesem Glaspositiv wird dann gewöhnliches Pigment-Gelatinepapier, welches durch doppeltchromsaures Kali lichtempfindlich gemacht wurde, während 10 bis 30 Minuten dem Lichte ausgesetzt und mit Vogels Photometer auf 14—16 Grad copirt.

Das copirte Pigmentpapier wird nun im kalten Wasser kurz angefeuchtet, mit der Pigmentfläche auf den bereits vorgerichteten Rasterstein aufgelegt und mit einem Guttaperchalineal hermetisch an den Stein aufgestrichen, damit zwischen Pigmentpapier und Stein keine Luftblasen sitzen bleiben.

Man legt jetzt den Stein in einen Trog mit warmem Wasser von 40—45 Grad C., welches Wasserbad durch Nachgiessen von warmem Wasser wirksam erhalten wird. Nach etwa 5 Minuten löst sich das Papier vom Steine los, man zieht es nach und nach sorgfältig ab. Der Stein wird weiter im Bade durch Schaukeln desselben mit warmem Wasser überfluthet und so nach und nach das Kohlebild am Stein entwickelt, bis es ganz klar hervortritt, man hat am Steine ein negatives Bild. Der Stein wird hierauf sorgfältig durch 5 bis 6 Stunden getrocknet.

Nun wird das Bild in den Stein eingeätzt. Hierzu nimmt man Eisenchloridlösungen von verschiedener Concentration und zwar von 40, 37, 33 und 30 Grad Beaumé. — Man fängt mit der 40gradigen Lösung die Aetzung an. Das Eisenchlorid wird zuerst die dünne, noch übrig gebliebene, erhärtete Pigmentschicht auflösen und findet dann seinen Weg nach den offenen Rasterlinien, woselbst es den Stein angreift und die tiefsten Partien einätzt. Langsamer löst das Eisenchlorid auch die dickere Pigmentschicht und fängt auch dort an anzugreifen, zu ätzen, doch weniger tief.

Durch Uebung und gutes Auge erkennt der Operateur, wann die vier Flüssigkeiten der Aetze nach einander zur Verwendung kommen. Die 30gradige Flüssigkeit, also die an Eisenchlorid ärmste Lösung, kommt zuletzt in Anwendung und hat in Folge des grossen Wassergehaltes lösende Kraft für die ganz durch das Licht erhärteten Pigmentschichten. Sobald das Bild durch die Aetzflüssigkeit den richtigen

Charakter zeigt, wird der Stein schnell unter die Wasserbrause im Troge gebracht und mit reinem kalten Wasser rasch abgespült. Hierauf wird die Bildfläche mit Terpentin übergossen, um die Gelatineschicht und Rasterbildfarbe abzubringen, zum Schlusse gut mit der Wasserbrause abgewaschen und in der Zimmerwärme oder an der Sonne getrocknet.

Die Zeichnung sitzt nun als ein Rasterbild, tief geätzt, im Steine. Man ölt jetzt noch den Stein ein, gibt Farbe und behandelt ihn weiter so wie eine gewöhnliche Steingravure.

Der Stein kann nun in einer Farbe oder in mehreren Farben gleichzeitig zum Abdrucke genommen werden. Die letztere Methode liefert z. B. die sogenannten Photo-Aquarelle. Der Vorgang des Druckes hierbei ist folgender:

Das ganze Bild bekommt zunächst mit Tampon aufgebracht einen Localton in brauner Farbe, oder auch grau, selbst violett, je nach dem Charakter des Colorits. Dann legt man für die einzelnen Farben Masken auf das Steinbild, durch welche mit einem kleinen Tampon die betreffende Farbe über den Localton auftamponirt wird, dabei genügt schon eine ganz leichte Berührung des Tampons mit dem Steine, die Farbe abzusetzen. Sind dann in diesem Sinne die verschiedenen Farben aufgebracht, so macht man von dem auf diese Weise in Farbe gestellten Stein mit einem Male den Abdruck, und die Resultate sind sehr schön und überraschend, wie die ausgestellten Objecte, Seelandschaften, zeigen.

Nicht uninteressant ist auch das Verfahren Ecksteins, wie man eine für den Schwarzdruck auf Stein gravirte oder in Kupfer gestochene Karte, durch Tiefätzung auf dem Steine, in eine Karte zum Farbendruck umsetzen kann.

Hierzu werden ebenso viele glatt geschliffene und gut polirte Steine, als man Farben beim Drucke zur Anwendung bringen will, mit einer filtrirten Lösung von Asphalt gleichmässig überzogen, nach erfolgter Trocknung der Schicht von dem gravirten Originalsteine oder der Kupferdruckplatte Umdrücke gemacht und das Bild mit Broncepulver eingestaubt. Diese Arbeit musste im Dunkeln geschehen.

Die Steine werden hierauf am Lichte exponirt, der Asphalt erhärtet, ausgenommen unter dem mit Broncepulver eingestaubten Bilde, welches in Terpentin gelöst, vollkommen blossgelegt, mit frischem Wasser abgespült wird.

Vor der Aetzung werden noch die nicht gewünschten Theile des Umdruckes mittels eines Pinsels mit Asphaltlösung gedeckt. Z. B.: Soll bei einer Karte der Stein für den Blaudruck der Hydrographie dienen, so werden nur die Wasserlinien und deren Beschreibung offen gelassen,

alles andere aber gedeckt; am Strassensteine für den Rothdruck nur die Strassen offen gelassen u. s. w.

Hierauf geschieht die Aetzung mit verdünnter Salpetersäure. Der Stein wird hierauf mit Wasser abgespült, getrocknet, eingeölt, mit Aether abgewaschen, mit der betreffenden Farbe die erhaltene Gravure eingerieben, und ist zum Drucke reif.

Das k. k. militär-geographische Institut hat nach diesem Verfahren seine in Farbendruck hergestellte „Uebersichtskarte von Mitteleuropa", 1 : 750 000, von heliographischen Platten übertragen, hergestellt, welches Kartenwerk eine Musterleistung von Farbendruck genannt werden muss.

VIII. Photographische Asphaltprocesse unter Mitwirkung galvanischer Verfahren.

Baldus führte 1854 die galvanische Aetzmethode ein, indem er eine mit einem Asphaltbilde überzogene Metallplatte in ein Bad von Kupfervitriol brachte, sie zur Anode einer galvanischen Batterie machte und die Auflösung des Metalls dadurch herbeiführte.[1])

Prof. Mac-Pherson beschrieb 1855 ein Verfahren, wie mittels des Asphalts Druckplatten herzustellen sind, welches in folgendem bestand: Eine Kupferplatte wird mit einer Lösung von Asphalt in Aether überzogen, getrocknet, unter einem Positiv belichtet, das Asphaltbild mit Aether entwickelt und dann die Platte galvanisch vergoldet. Das unlösliche Asphaltbild wird nun auch entfernt (z. B. mit Benzol oder Chloroform) und die Platte geätzt. Dort, wo Gold sich befindet, bleiben erhabene Stellen und man erhält eine Hochdruckplatte. Bei Anwendung eines Negativs wird eine Tiefdruckplatte erhalten.[2]) (Vgl. auch S. 624.)

IX. Umdruckverfahren von Asphaltbildern.

Das directe Copiren von Bildern auf Asphaltschichten führt nur dann zum Ziele, wenn man die Exposition so weit treibt, dass die Lichtwirkung bis zur Unterlage dringt und den Asphalt bis dorthin schwer- oder unlöslich in den Entwicklungsbädern (Terpentinöl) macht; durch successive Anwendung verschieden energischer Lösungsmittel oder durch Aufschleifen gewisser Partien kann man wohl auf

---

1) Cosmos Bd. 4, S. 615; Liebig's Jahresber. f. Chemie 1854, S. 202; Silliman's American. Journ. (2) Bd. 18.

2) Cosmos Bd. 7, S. 435. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 138, S. 393.

indirectem Wege eine Art von Halbtönen erzeugen (s. S. 612), welche jedoch nicht mit Halbtonbildern, wie sie das Pigmentverfahren liefert, wetteifern kann. Man fasste wohl auch die Idee,[1]) das Asphaltverfahren ähnlich wie den Pigmentdruck, zu einem Uebertragungsverfahren auszubilden, aber die geringe Adhäsionsfähigkeit des wenig fetten Asphaltbildes setzt grosse Schwierigkeiten entgegen. Reibt man dagegen das Asphaltbild mit fetter Farbe an, so gelingt der Umdruck auf Stein und Metall; dann ist allerdings kein Vortheil gegenüber den lichtempfindlicheren Chromatmethoden erreicht.

Director Kyrkow in Sofia wendete ein Umdruckverfahren eines Asphaltbildes vom Zink auf Stein in folgender Ausführungsart an[2]): Ganz dünnes, feingeschliffenes, polirtes und mittels eines Salpetersäure-Alaunbades mattirtes Zinkblech wird mit Asphaltlösung übergossen und in der üblichen Weise darauf ein Bild copirt. Das entwickelte Asphaltbild wird gummirt, mit lithographischer Uebertragungsfarbe eingeschwärzt, mit der Bildseite auf einen fein polirten Stein gelegt und entsprechend durch die Presse gezogen. Es erfolgt ein, in seinen Dimensionen genau richtiger Umdruck auf den Stein, welcher in der für Steindruck üblichen Weise druckfertig gemacht wird. Kyrkow nennt sein Verfahren „Rapid-Reportprocess".

Baron Hübl bemerkt, dass der Druck zwischen Zink und Stein hart ist und deshalb grosse Schwierigkeiten bereite. Nichtsdestoweniger verdiene Kyrkow's Methode für einzelne Fälle Beachtung.[3]) (Das Fischleim- oder Chromeiweiss-Verfahren auf Zink oder Aluminium dürfte leistungsfähiger sein; abgesehen von den am leichtesten zu behandelnden üblichen photolithographischen Chromgelatine-Umdruckpapieren.)

X. Heliographische Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein. Heliographische Damascirung.

Das Asphaltverfahren wurde insbesondere von Niepce de Saint-Victor zur heliographischen Gravirung auf Marmor und lithographischen Stein, zur Verzierung derselben sowie zu heliographischen Damascirungsarbeiten benutzt, (Compt. rend. Bd. 43, S. 874 und 913; Dingler's Polytechn. Journal Bd. 143, S. 123; Kreutzer's Jahresber. d. Photogr. 1857, S. 120) und zwar in folgender Weise:

1) Gravirung auf Marmor und auf lithographischen Stein als Verzierung. Niepce übergoss Marmor mit seiner lichtempfind-

1) Z. B.: Prof. Schultner (s. Phot. Corresp. 1889. S. 3).
2) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 464 und 1895. S. 531.
3) Phot. Corresp. 1894. S. 322.

lichen Asphaltlösung (4 Gr. Asphalt, 80 Gr. Benzol und 10 Gr. Citronenöl), belichtete unter einem Positiv, entwickelte und ätzte den Stein mit verdünnter Salpetersäure tief.

Will man Verzierungen sehr tief ätzen, so überziehe man nach dem ersten Aetzen den Stein wieder mit heliographischem Firniss, ätze dann nochmals und wiederhole diesen Vorgang. Das Aufperlen der Luftblasen darf während des Aetzens nur sehr schwach vor sich gehen.

2. Lithographischer Druck mit gravirtem Steine. Um lithographische Steine zum Abdrucke zuzubereiten, muss man Steine von feinstem Korne wählen, sie sehr gut poliren, dann wie oben verfahren, doch das Aetzen nicht zu weit treiben. Es wird nun der Firniss beseitigt, der Stein dann mit Alkohol und einem weichen Leinenstücke gereinigt, ammoniakalisches Wasser darüber laufen gelassen, die Gravirung mit fetter lithographischer Schwärze ausgefüllt, der Stein hernach abgewischt und neuerdings gereinigt, so dass die Schwärze nur in den Vertiefungen der Gravirung zurückbleibt.[1]) Nun überfährt man die ganze Oberfläche des Steines mit einem in das angesäuerte Wasser getauchten Pinsel, wodurch die glatten Flächen matt werden, über die man dann mit einem in Gummiwasser getauchten Schwamme fährt, das auf den matten Stellen haften bleibt. Wird nun mittels einer Walze lithographische Schwärze auf den Stein aufgetragen, so schwärzen sich bloss die Striche der Gravirung und man kann abdrucken. Um den Stein zum Hochdruck zuzubereiten, wird nach dem Aetzen der Firniss entfernt, der Stein mit Alkohol gereinigt, dann mit Gummiwasser überzogen, das sich auf dem matten Grunde des Steines festsetzt, hernach werden die erhöhten Stellen mit einem in Alkohol getauchten Leinenstück gereinigt, und man kann sie nun mit der Walze schwärzen.[2])

3. Heliographische Damascirung. Es kann dies auf zweierlei Weise geschehen. Man verkupfert mittels der Batterie eine polirte Stahlplatte, überzieht sie mit heliographischem Firniss, überträgt durch Auflegen oder in der dunklen Kammer eine Zeichnung darauf, entfernt dann den vom Licht nicht geänderten Firniss mittels eines Gemisches von Benzin und Naphta, löst den so blossgelegten Theil des Kupfers mit Chromsäure auf, vergoldet dann das Kupfer durch Eintauchen und hat nun eine Stahlzeichnung auf Goldgrund. Oder zweitens, man bringt den empfindlichen Firniss gleich auf die polirte Platte, erzeugt das

---

1) Um mehr Schwärze in die Vertiefungen zu bringen, kann man die erste Schichte einige Tage lang trocknen lassen und dann eine zweite darauf bringen.

2) Zum Hochdruck muss man ein negatives photographisches Bild anwenden.

Bild wie früher und vergoldet dann mit der Batterie alle Stahltheile, die mit dem vom Lichte nicht geänderten Firnisse bedeckt waren. Auf ähnliche Weise kann man auf einer Silberplatte arbeiten, um Zeichnungen in Gold oder Silber zu erhalten, so wie man auch Zink verkupfern kann. So oft man durch Auflegen eine ornamentale Zeichnung mit flachen Tinten abnehmen will, benutze man einen mit dem empfindlichsten Asphalt bereiteten Firniss, weil dieser der Wirkung der Batterie mehr widersteht.

Die letztangegebene Art der Erzeugung von Damascirung erfand Charles Nègre ungefähr gleichzeitig, ja vielleicht sogar vor Niepce.[1]) Nègre bediente sich dazu verkehrter negativer Bilder oder gewöhnlicher positiver und negativer. Die ersteren werden unmittelbar in der Kammer erhalten, wenn man das mit einer Eiweiss- oder Kollodschichte versehene Glas mit der freien Glasseite gegen den aufzunehmenden Gegenstand gerichtet in die Kammer bringt. Bei Papierbildern wird ein Prisma oder ein ebenes Glas oder ein Metallspiegel unter einem Winkel von 45 Grad an dem Kopf des Objectives befestigt. Von einem durchsichtigen Papiernegativ erhält man ein solches verkehrtes Bild, wenn man es mit dem Rücken auf die Metallplatte bringt. Ueberträgt man ein gewöhnliches Kollodbild auf Papier, Guttapercha oder einen beliebigen anderen durchsichtigen Stoff, so erhält man auch eine verkehrte Vorlage. Von einem gewöhnlichen positiven Bilde erhält man ein verkehrtes negatives, indem man dieses in der Kammer mittels durchscheinendem Licht erzeugt, wobei die Rückseite des durchsichtig gemachten positiven Bildes gegen das Object gewendet ist. Er überzieht nun eine polirte Metallplatte von Eisen, Stahl, Zink u. dgl. mit einer organischen, gegen das Licht empfindlichen Schichte nach Niepce, Talbot u. a., und erzeugt darauf ein Bild durch ein verkehrtes negatives für den Kupferdruck, hindurch ein gewöhnliches positives für den Buchdruck und durch ein gewöhnliches negatives für blosse heliographische Damascirung. Er löst dann die vom Lichte nicht getroffenen Ueberzugsstellen auf und bringt darauf einen galvanischen Niederschlag eines minder oxydirbaren Metalles an, z. B. auf Zink, Eisen und Stahl von Kupfer, Silber, Gold, Platin; auf Kupfer und seinen Verbindungen, auf Silber oder Aluminium und ihren Legirungen einen von Gold oder Platin; auf Gold von Platin u. s. w. Nach der heliographischen Ein-

---

1) Bull. Soc. franç. 1857. S. 334. Nègre nimmt das Erfindungsrecht hierfür für sich in Anspruch (Compt. rend. 1857. S. 915; Cosmos Bd. 9. S. 522).

wirkung und vor dem Eintauchen der Metallplatte in die galvanischen Bäder ist es gut, die Zeichnung einer Beize in verdünnter Klee-, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure u. dgl. auszusetzen. Er entfernt auf bekannte Weise die lichtempfindliche Schichte und hat dann eine einfache heliographische Damascirung erhalten. Durch Oxydirung der freien Stellen durch Tieferätzen, durch galvanische Auflagerungen und andere, schon vor ihm angegebene Mittel erhält er decarirte Platten.

Alle diese verschiedenartigen Anwendungen des Asphaltes sind nicht nur vom Standpunkte der Entwicklungsgeschichte der Photographie interessant, sondern repräsentiren Anwendungen der Photographie zu verschiedenen industriellen Zwecken, für welche sinngemäss nicht nur Asphalt, sondern zahlreiche andere, später bekannt gewordene Verfahren mit Chromaten (Chromeiweiss-, Pigment-, Fischleimprocess u. s. w.) angewandt werden können.

Autoren-Register.

Abney 21. 25. 26. 32. 41. 43. 70. 74. 108. 109. 111. 112. 122. 123. 129. 130. 134. 141. 161. 162. 163. 211. 261. 382.
Abney-Clark 214. 236. 237.
Actiengesellschaft f. Buntpapier-Fabrikation 103. 146.
Albert, Eugen 360. 503.
Albert, J. 190.
Alker 474.
Anderson 182.
André 382.
Andresen 69. 561. 565.
Anthony 129.
Arents 501.
Arndt 205.
Arndt & Troost 253.
Artigue 460. 461. 465. 466.
Ashman 145. 156. 157. 168. 164. 182.
Aubrée 6.
Auer 611.
Austin 110.
Autotype Comp. 352. 361. 362. 388. 411. 415. 425. 428. 452.
Avet 336.
Ayres 151.

Baden 134.
Baden-Vritchard 382.
Bain 52.
Balsamo 68. 216. 293.
Baldus 622.
Bank 205.
Bannow 87.
Barker 162. 163. 164.
Barreswil 6. 70. 106. 123. 130. 606.
Baudesson 248.
Baumgartner 362.
Bautteux 243.
Bayard 7.
Beadle 164.
Beauregard, Testud de 312. 313.
Becquerel 3. 22. 267. 292. 308. 309.
Beckett 124.
Beckingham 16. 100.
Belitski 93. 103. 131. 149. 151.
Bell 130.
Belloc 182. 610.
Benecke, G. & H., 103. 146. 156. 167.
Benzinger 597.
Bernert 506.
Bernhardt 336.
Berres 494.
Bertrand 111.
Best 90.
Bevan 563.
Biat 2. 3.
Blair 314. 317. 359. 392. 453. 479.
Blanchard-Evrard 4. 5. 71. 100. 135. 189.
Blanchet-frères 100.
Blaney 515. 517.
Blow 20.
Böttger 95. 96. 474. 521.
Boivin 210. 264.
Bolas 354.
Boll 130.
Bollmann 209. 263. 264. 328. 355. 470. 471. 473. 475. 480.
Borlinetto 204.
Bosch 157.
Boussot 504.
Bothamley 54.
Bovey 129. 130. 141.
Bovier 264.
Brandt & Wilde 157.
Braun 324. 325. 352. 357. 409. 428. 429. 491. 505. 512.
Breuisson de 5. 107. 116. 265.
Briant 234.
Brother 187.
Brown 63.
Bruckmann 505.
Brunel 64.
Buda 4. 130.
Bunsen 30. 38. 40.
Burai 503.
Burghess 53.
Burnett 21. 262. 263. 265. 269.
Burton 72. 358.
Bühler 56. 116. 162. 169. 175.

Caillet 479.
Caranza, de 9.
Carbutt 184.
Carter 246.

Causon & Montgolfier 102.
Cembrano 231.
Chapman 129.
Chapuis 385.
Chardon 361. 435.
Chevreul 580. 604.
Clark, L., 9. 61. 109. 110. 234.
Clark-Abney 214. 236. 237.
Clarke, W., 240. 272.
Claubet 190.
Clemons 130.
Cobenzl 117.
Coignet 351.
Colache 248. 249.
Colas 246. 256.
Colonel de St. Florent 285.
Conduchée 20. 25.
Constant 117.
Cooper 72. 111. 112. 117.
Cordier 124.
Cosmos 572. 622.
Cotesworth 21.
Cox 226.
Cronenberg 525.
Crookes 104.
Cros 268. 563.

Daguerre 1. 2. 3. 494. 495.
Davanne 6. 8. 15. 23. 24. 25. 27. 28. 47. 48. 49. 69. 70. 72. 74. 97. 98. 99. 106. 130. 131. 133. 138. 186. 188. 606.
Davies 323. 413. 447. 478.
Davy 1. 25.
Dawson 192. 276.
Debenham 400.
Denison 507. 516.
Despaquis 358. 392. 441. 442. 446. 453. 483.
Desprats 105.
Dingler 3. 4. 5. 16. 19. 22. 104. 183. 194. 207. 208. 209. 267. 270. 572. 606. 622.
Disdéri 499.
Dixon 473.
Dolland 235.
Donald 84.
Donné 494.
Dougall 16.
Döbereiner 539.
Draper 204. 210. 265. 582.
Dresdener Albuminpapier-Fabrik 120. 121. 137.
Drumond 17.
Duchemin 483.
Duchochois 63. 136.
Ducos du Hauron 371. 455. 456.
Dujardin 501. 504.
Durand 52.
Düby 329.
Dyk & Co. 120.

Eastman & Comp. 162.
Eder 5. 13. 23. 28. 32. 39. 40. 41. 45. 50. 51. 52. 54. 55. 57. 59. 61. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 71. 72. 73. 74. 75. 79. 80. 83. 86. 87. 88. 93. 94. 102. 103. 104. 109. 110. 113. 114. 115. 117. 127. 131. 136. 137. 146. 149. 153. 154. 164. 166. 169. 175. 177. 182. 184. 191. 196. 197. 198. 204. 205. 206. 214. 215. 217. 218. 227. 229. 230. 234. 235. 237. 239. 241. 242. 246. 250. 254. 260. 261. 266. 273. 274. 280. 288. 307. 324. 327. 354. 365. 370. 376. 382. 455. 472. 539. 544. 550. 556. 557. 559. 560. 562. 563. 565. 575. 593. 596. 604. 606. 617. 623.
Eckstein 617. 618. 621.
Edward 66. 388. 392. 427.
Einsle 362.
Elsner 474. 475. 479. 481.
Endemann 279.
England 122. 127. 183. 256.
Ennser 257.

Faber 290.
Fabre 1. 503. 539.
Fargier 314. 315. 316. 317.
Fau 5.
Feer 562.
Fehling 74. 479.
Ferrier 366. 482. 483.
Féry 503.
Feyerabendt 130.
Fichtner 593.
Filhol 20.
Fisch 240. 243. 248. 249. 251. 257. 260. 261. 280. 413. 490.
Fischer 53. 237. 483.
Fizeau 494.
Fleury-Hennagis 133. 391.
Flinsch 146. 154.
Flückinger 477.
Fodor 6.
Fordos 9. 45. 47.
Foreway 242.
Forst 477.
Formstecher 120. 157.
Fourtier 357. 437. 593.
Foxlee 382.
Frank de Villecholle 325.
Franz 507. 517. 524.
Frémy 542.
Friedlein 389.
Fritz 503. 532. 614.

Gaedicke 23. 60. 228. 235.
Garnier 207. 286. 312. 313. 336. 483. 485. 499. 500. 501. 502. 504. 572.
Gastine 64.
Gay 280.
Geldmacher 449. 454.
Gelis 6. 47.
Gerardin 571.
Geymet 328. 473. 474. 479. 483. 515. 593.
Giesendorf, von 611. 612.
Girard 6. 8. 15. 23. 25. 27. 28. 47. 48. 49. 69. 70. 72. 74. 98. 99. 130. 133. 138. 186. 188. 499.
Glock 461.

Glover 111.
Gmelin 17. 332.
Gobert 500. 501. 593.
Golch Hepburn 182.
Goold 257.
Goupil 504.
Graham 475.
Grand 393.
Grasshof 132. 140. 141.
Graw 272.
Gray, de 128. 204.
Green 563.
Grundy 24. 27. 70. 71. 72. 87.
Grüne 102. 118.
Grüre 272.
Guillot-Laguer 116.
Günther 92. 181.

Haberditzl 442. 468. 487. 488.
Hadow 25.
Hallenbeck 190.
Halleur 21. 207. 209.
Hammerstein 174.
Hamy 92.
Hanfstaengl 324. 325. 350. 351. 352. 362. 388. 395. 409. 410. 428. 486. 487. 488.
Hannaford 8. 273.
Hannecke 104. 145. 150. 151. 153. 154. 155. 156.
Hardwich 4. 7. 9. 17. 19. 20. 21. 22. 25. 26. 28. 58. 98. 109. 111. 114. 122. 123. 130. 161. 186. 190. 191.
Hare 65.
Harnecker 190.
Hart 92.
Haugk 134. 135. 182. 264. 268.
Hausmann 477.
Hearn 79.
Heid 140.
Heighway 127.
Heinlein 53. 133.
Hellot 1.
Hemsath 506. 531.
Henderson 5. 163. 169.
Hepburn-Golch 182.
Hermagis 391.
Hermitte 51.
Herschel 2. 3. 22. 118. 198. 201. 202. 203. 204. 206. 207. 210. 248.
Herzberg 568.
Herzheim 157.
Hesekiel 112. 215.
Hesse 128.
Heywood 50.
Hill 264.
Himly 242. 278.
Hitzemann 524.
Hoffmann 215.
Homolatsch 123.
Honickel 359. 391. 392.
Horn 5. 7. 8. 25. 28. 107. 116. 130. 134. 138. 182. 190. 571.
Hornig 6. 250.
Horsley 22.
Houzeau 248.
Hrdliczka 57. 147. 157.
Hruza 527. 530.
Hughes 7. 8. 121. 122. 138. 192. 201.
Humbert de Molard 6. 7. 73.
Humley 66.
Humphrey 190. 609.
Hunt 17. 20. 21. 22. 25. 204. 206. 267. 268. 269. 270.
Husnik 289. 595. 596. 616.
Hübl 213. 214. 215. 217. 218. 219. 220. 222. 223. 225. 226. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 235. 237. 571. 623.

Itterheim, L. von 280.
Ives 430.

Jacobsen 182. 362. 486.
Jacoby 136. 215. 219. 228. 335. 483.
Jacquin 521.
James 473.
Jandaurek 141. 182.
Janko 93.
Jeaurenaud 51. 115. 335. 336. 355. 356. 357. 363. 413. 478.
John 8.
Johnes 41. 232.
Johnson 323. 336. 354. 355. 361. 392. 413. 429. 431. 478.
Johnston 86.
Jolles 102. 174. 175.
Joltrain 249. 251.
Jopp 45.
Jorsat-Guyaux 163.
Jost 72.
Joubert 483.
Juglis 334.
Junghans 187.
Just 64. 112. 120. 215. 216. 219.

Kampmann 612. 613.
Kayser 577. 579. 580. 582. 594. 595. 596. 598. 602. 603. 604.
Kelly 66.
Kessler 300. 572.
Kiewning 509. 517.
Kleber 100.
Kleffel 84. 108. 122. 123. 135. 138. 191. 474.
Klič 258. 405. 504.
Knapp 490. 491.
Koebig 155.
Kopp 272. 366.
Kreutzer 4. 5. 8. 9. 16. 17. 20. 21. 22. 25. 26. 28. 45. 70. 81. 82. 90. 91. 92. 94. 100. 104. 105. 121. 122. 123. 124. 127. 128. 130. 136. 137. 182. 184. 186. 187. 190. 192. 201. 208. 256. 262. 263. 269. 272. 273. 293. 571. 594. 609. 611.
Kronseder 377.
Krüger 134.

Krüss 45.
Kurz 57. 60. 157. 158.
Kurtz 386.
Kutscher 81.
Kyrkow 623.

Labarre 72.
Laborde 6. 8. 130. 314.
Lacke 274.
Lagrange 240. 243.
Lainer 45. 46. 66. 72. 146. 159. 184. 215. 218. 219. 225. 226. 227. 228.
Lallemand 473.
Lambert 324. 325.
Lamy 352. 412. 414. 430. 449. 453.
Land 369.
Lange 506.
Langbein 523.
Lassaigne 3.
Laurent 436.
Lea Carey 11. 26. 28. 58. 135. 190. 217. 240.
Leake 8.
Leeson 64.
Le Gray 6. 7. 8. 9. 47. 50.
Le Grice 78. 124.
Lehr- und Versuchsanstalt f. Photographie in Wien 456. 491. 506. 508. 525.
Leipold 503.
Lemann 81.
Lemercier 606. 607. 610. 611.
Lemling 188. 272. 473. 474. 475. 483.
Lenhard 237. 505.
Lentsch 378.
Leth 287. 288. 335. 336. 473. 474. 480.
Lerebours 606.
Lewinsohn 231.
Liard 61. 68.
Liebert 324. 325. 355. 356. 357. 367. 391. 474.
Liebig 226. 622.
Liesegang 8. 9. 22. 52. 55. 58. 61. 73. 74. 79. 89. 109. 116. 122. 126. 129. 130. 136. 140. 157. 182. 183. 190. 191. 202. 209. 234. 249. 265. 272. 273. 314. 324. 328. 335. 355. 362. 363. 391. 400. 402. 412. 453. 477. 557. 560. 567. 568.
Lilienfeld 102. 174. 175.
Lindner 188.
Lindsay 184.
Lizzard 251.
Llewelyn 25.
Löwenthal 477.
Löwy 527.
Lucius & Brüning 117.
Lucy-Fossarieu 474. 475.
Lumière 162. 170. 337. 438. 457. 539. 540. 541. 542. 544. 545. 546. 548. 549. 550. 551. 552. 556. 557. 558.
Luynes 311. 312. 313.
Lüttke & Arndt 45.
Lyte 8. 19. 20. 122. 127. 129. 182. 187.

Mac-Pherson 609. 622.
Maes 228.
Mallmann 226. 461.
Malone 25.
Maquier 474.
Marian 133.
Marion 413. 478.
Mariot 459. 466. 478. 501. 504.
Märkl 473. 479.
Marktanner-Turneretscher 17. 30. 245.
Marowsky 188.
Martin 20. 209. 288. 307. 329. 335. 354. 355. 472. 474. 478. 479. 480. 482. 483. 486. 499.
Maschek 505. 506. 521.
Mason 129. 272. 473.
Matter 157.
Mauvein 279.
Mayall 183.
Meicke 130.
Mende 133.
Mercier 6. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 55. 57. 61. 63. 64. 66. 67. 68. 72. 137.
Merk 239.
Merget 571. 572.
Meynier 9. 73.
Militärgeographisches Institut in Wien 459. 466. 508.
Miller 25.
Mitscherlich 602.
Mohr 193.
Monkhoven 25. 26. 60. 92. 108. 109. 126. 129. 137. 139. 190. 208. 324. 328. 335. 336. 347. 351. 353. 355. 366. 374. 375. 539.
Montgolfier & Causon 102.
Moor 20.
Moorvan 479.
Moos 109.
Moule 92.
Mumler 336.
Murten 95. 96.
Musgrave 82.
Myer 188.

Nagel 474. 482.
Nakahara 257.
Namias 64. 295. 296. 297. 299. 300. 304. 305. 306.
Natmann 53.
Naumann & Wetzel 613.
Nègre 625.
Neubauer 475.
Newton 67. 129. 135. 141. 473.
Niciphore 583.
Nicol 204.
Niepce de Saint-Victor 201. 211. 263. 264. 499. 569. 570. 572. 578. 583. 584. 586. 587. 591. 594. 604. 607. 623. 625. 689.
Norden 395.
Normanag 25.

Obernetter, J. B., 5. 53. 162. 209. 287. 288. 289. 291. 293. 294. 358. 472. 474. 476. 480. 521.
Ochs 183.
Offord 163. 164.
Olbrich 93.
Ommegauck 94.
Orell Füssli 611. 612.
Osborne 478.
O'Schaugnessi 6.
Ost 135. 144.
Ott 354. 358. 415.

Pabst 29. 68. 72. 73. 184.
Packham 235.
Paget 141.
Palmer 129.
Patsch 506.
Peligat 9. 45.
Pellet 199. 203. 248. 249. 252.
Pelter 162. 170.
Perger 582.
Perry 272.
Pickering 72.
Phips 391.
Pizzighelli 79. 128. 134. 179. 182. 203. 213. 214. 215. 217. 219. 226. 230. 237. 249. 250. 280. 571.
Placat 402. 447.
Pohl 27. 130.
Poitevin 5. 208. 209. 249. 255. 256. 257. 260. 263. 287. 310. 311. 312. 313. 314. 478. 479. 485. 503.
Polytechnisches Notizblatt 609.
Ponting 122. 135.
Ponton 307. 308.
Ponpat 9.
Portbury 313. 473.
Pouncy 287. 312. 313. 459. 473.
Pretsch 310. 411. 503.
Presnowski 57.
Prestwich 166.
Pringle 232.
Prümm 64. 192.
Puzzeled 256.

Radebeuler Maschinenfabrik 155.
Ramsey 609.
Raphael 447.
Rapp 234.
Rasspe 506.
Rath 118.
Ratti 127. 128.
Raymond 146.
Reade 25.
Regnault 6. 292. 293. 312.
Reiffenstein & Rösch 611. 612.
Reisinger 432.
Reissig 92. 96.
Reynold 9. 61. 275. 276.
Rhenanus 66.
Riegel 256.
Riewel 336. 391. 400. 402.
Rives 101. 102. 120. 121.
Robinson 70. 93. 134.
Rochelle 163.
Roese 528.
Roillé-Ladevèze 471.
Romieu 5.
Rood 40.
Roscoe 38.
Rösch & Reifenstein 611. 612.
Roth, de 265.
Rothschild, Baron 442.
Rouer 92. 126.
Rousselou 504.
Rousseau 272.

Saint-Florent 73.
Salamon 182. 184.
Salmon 207. 286. 312. 313. 336. 483. 485. 572.
Sarony 349. 447.
Savayer 225.
Sawyer 166.
Scamoni 354. 391. 484. 492.
Scolik 226.
Schaarwächter 130. 138.
Schaeffner 20. 102.
Schaeuffelen 102.
Schelle 1.
Schering 14. 93. 98. 146. 150. 157. 165. 219.
Schimann 23. 129.
Schippang 23. 129.
Schirm 359.
Schleicher & Schüll 102. 220.
Schleussner 391.
Schmid 48. 477.
Schnauss 17. 19. 20. 28. 45. 80. 129. 240. 272.
Schoeller 465.
Schrank 580. 604. 611. 613.
Schuberth 249.
Schuchart 216. 219.
Schultner 17. 22. 128. 129. 622.
Schultz-Hencke 279.
Schultz-Sellack 22.
Schwarz 240.
Schweigger 539.
Seelon 66.
Sella 272.
Selly 49. 51. 134. 313.
Sennebier 1.
Sexton 71.
Shawcross 257.
Siegwart 474. 480. 482.
Sillimann 622.
Simpson 5. 117. 124. 129. 206. 310. 343. 355. 400. 435. 472.
Singhai 83.
Smee 96.
Smith 190.
Snelling 72.
Sobacchi 273. 282.
Sommer 358. 364.
Spencer 72.
Spiller 19. 25. 72. 94. 133. 184. 232.
Srua 86.
Stapart 507.
Starnes 163. 179.
Strakosch 233.
Street 246.

Stefanowski 333. 359. 391.
Steinbach 100. 101. 102. 103. 121. 567.
Steinthal 186.
Sternberg 53. 190.
Stiefel 168. 169.
Stieglitz 61.
Stolze 50. 60. 61. 84. 162. 170. 179. 180. 458.
Stroubinsky 500. 501.
Suck 130.
Suckow 307. 308.
Sutton 17. 26. 45. 122. 123. 128. 129. 130. 186. 190. 191. 265.
Swan 310. 317. 323. 324. 329. 343. 355. 391. 409. 435. 481.
Szekely 359. 363. 364.

Talbot 1. 2. 3. 4. 189. 309. 310. 311. 494. 496. 498. 499. 503. 506. 625.
Taylor 4. 28. 112.
Testud de Beauregard 271. 272. 312.
Thies 28.
Thompson 257.
Thomson & Comp. 90.
Tichlorne 93.
Toovay 473.
Towler 122. 190.
Townsend 264.
Tranchand 246.
Trapp 128.
Trapp & Münch 120. 121. 136. 162.
Traut 188.
Troost 205.
Troost & Arndt 253.

Uhlenhaut 207.
Unger 215.

Valadon 504.
Valenta 13. 28. 39. 48. 49. 54. 59. 61. 63. 64. 65. 67. 68. 72. 73. 74. 112. 113. 145. 146. 147. 156. 158. 163. 164. 165. 166. 169. 170. 179. 184. 191. 195. 196. 217. 239. 518. 531. 559. 597. 598. 599. 600. 601. 603. 604. 605. 616.
Valicourt 5.
van Neok 127.
Vauquelin 307.
Vereinigte Fabriken photograph. Papiere 120.
Vergeraud 268.
Verignon 3.
Vernier 3.
Vidal 328. 355. 357. 385. 390. 391. 392. 402. 412. 413. 414. 456. 490. 491.
Villain 373.
Villon 572. 573. 574. 575.
Vogel, E., 30. 39. 80. 96. 145. 146 186. 193. 194. 232. 289. 517. 522.
Vogel, H. W., 80. 85. 93. 95. 109. 122. 130. 138. 140. 187. 188. 193. 225. 276. 279. 289. 310. 324. 343. 344. 345. 359. 386. 391. 430. 469. 472. 474. 478. 513.
Voigt 153.
Volhard 194.
Volkmer 360. 377. 466. 491. 503. 599. 516. 519. 520. 521. 613. 617.
Vollenbruch 103.

Waatman 102.
Wade 23. 109. 164.
Waldack 478.
Wall 63. 65. 412. 478.
Wandrowsky 104.
Ward 51. 164.
Warner 136.
Waters 94.
Waterhouse 7. 251. 252. 333. 402. 483. 517.
Wawra 186.
Webel 146. 156.
Weber 103. 158.
Wedgood 1.
Weingartshofer 22.
Weissenberger 218. 260. 276. 277. 515.
Wellingthon 51. 52.
Wenderoth 458.
Wetzel & Naumann 613.
White 361.
Wild 279. 369.
Wilde 20. 85. 115. 129. 130.
Williams 104.
Willis 61. 115. 213. 214. 227. 229. 275. 276. 279.
Wilson 73. 83.
Window 483.
Windsor, Benyon 323. 324.
Winter 63. 191.
Witz 479.
Wolfram 19.
Wood 20.
Woodbury 163. 164. 326. 327. 346. 354. 356. 392. 484. 491. 493.
Wothly 163. 164. 265.
Wrabetz 132.
Wratten 477.
Wright 16.
Wyard 335. 474.

Ziegler 479.
Zink 153.

Sach-Register.

Abchloren der Bilder 136.
Abschwächen von Cyanotypien 241. 242.
— — Pigmentbildern 400.
— — Silbercopien 29. 184.
Abziehbares Celloidinpapier 157.
Aether im Silberbad 129. 130.
— und Asphalt 578. 594.
Aetzen von Kupfer und Messing 494.
— von Stahl 309. 496. 585. 591.
Aetzkali für Stahl 243.
— im Fixirbade 72.
Aetzung, Einfluss der Temperatur 516.
— heliographische 494. 516. 524.
— mittels Eisenchlorid 495.
— — Kupferchlorid 514.
— — Platinchlorid 495.
Agar-Agarpapier 98. 108. 220.
Aktinometer für Pigmentdruck 343.
Alaun im Goldbade 57.
— — Positiv-Silberbade 129.
— — Tonfixirbade 160. 171.
— — Uebertragungspapier 388. 421.
— in der Papierleimung 98.
— und Gelatine 390.
Alaunbäder für Celloidinpapier 159.
Alauniren von Pigmentbildern 401.
Albumin, coagulirtes 124.
— gesalzenes 17.
— ungesalzenes 17.
Albuminbilder, Aufkleben der 143.
— chemisches Verhalten 26.
— combinirt mit Pigmentbildern 458.
— Fixiren der s. Fixiren.
— Tonfixirbad für s. Tonfixirbad.
— und Chromsalze 285. 310. 473. 479.
— Verhalten gegen Reagentien 28.
Albuminchromat-Einstaubverfahren 285.
Albumin-Asphalt-Verfahren 501.
— festes 479. 531.
— — im Kupfer-Emailverfahren 531.
— in der Chromatphotographie 473. 478.
Albumin-Mastixverfahren 501.
Albumin zum heliographischen Aetzprocess 501.
Albuminpapier 14. 119.
— Aufbewahren s. Aufbewahren.
— Geschichte 4.
— Gradation 39.
— haltbar gesilbertes 133.
— mattes 114.
— Silbergehalt von 27.
— Theorie 15.
— Trocknen s. Trocknen.
Albuminübertragungspapier für Doppelübertragung 413.
— für Pigmentdruck 323.
Algeinpapier 107. 220.
— für Platinotypie 220.
Alizarin 247. 272.
— -Blau 273.
— -Schwarz 273.
Alkalisches Wasser zum Entwickeln von Pigmentbildern 399.
Alkohol im Chrombade 369. 473.
— — Silberbade 129. 130.
— in der Aetze 525. 530.
— -Aether im Silberbade 129. 130.
Aluminiumchlorid im Goldbade 52.
— — Platinbade 64.
Ameisensaures Natron im Platinverstärker 235.
Amidophenol 567.
Ammoniak beim Copirprocess 16. 17. 18. 19. 110. 113. 202. 268.

Ammoniak-Dampf 268.
— im Chrombade 368. 369.
— im Fixirbade 72. 73.
— Räucherung mit 78. 80. 110. 113. 132. 268.
— und Chromatgelatine 334.
— Wirkung auf Eisenbilder 202.
Ammoniakalaun 389. 391.
Ammoniumbichromat im Celloidinpapier 148.
— — Pigmentverfahren 338. 364. 365.
Ammoniumferricitrat 195. 201. 202. 204. 238. 239.
— grünes 239.
Ammoniumferrioxalat 196. 230. 240. 251.
— s. a. Eisenoxydammoniak, citronensaures.
Ammoniumoxalat im Platinverfahren 225.
Ammoniumthiosulfat 72.
Amphitypieprocess 206.
Analyse der Silberbäder 192.
Anilin 275. 547. 562.
Anilindruck 272. 275.
Anilinfarben zum Färben von Pigmentdiapositiven 362. 437.
Anilinöl und Asphalt 597.
Anissaures Natron im Goldbad 52.
Anthracenbraun 273.
Anthrakotypie 282.
Antimonchlorid und Cyanotypien 242.
Aquarellpapier 97. 99. 102. 215. 221.
— im Platinverfahren 215. 221.
Argentometer 192.
Argentotypie 200. 204. 213. 264.
Aristobilder, Aufkleben der 171.
— Hochglanz s. Hochglanz.
— Mattiren s. Mattiren.
— Tonen s. Tonen.
Aristo-Emulsion, Ueberziehen mit 167.
Aristopapier 5. 14. 161.
— Chromsäure im, s. Chromsäure.
— Gradation 39.
Arrow-root in der Papierleimung 98.
— Pigmentpapier mit 364. 380.
Arrowrootpapier 14. 107. 112. 220.
Asphalt, Aetzmethoden auf 585. 593.
— Anwendung in der Photographie 582.
— chemische Zusammensetzung 577.
— Geschichte 576.
Asphalt, künstlicher 576.
— Reinigung 594.
— sulfurirter 598.
— und Aether 578. 594.
— — Anilinroth 597.
— Ursache des Unlöslichwerdens 580.
Atmographie 571.
Aufbewahren von Rohpapier und photographischen Papieren 76. 125. 132.
— von Pigmentpapier 364. 380.
Aufkleben der Albuminbilder 143.
— — Aristobilder 171.
— — Bilder 178.
— — Celloidinbilder 159.
— — Pigmentbilder 403.
Auriverbindungen 44.
Auroverbindungen 44.
Ausbleichen von Silbercopien 117.
Auscopirprocesse 10. 14. 17.
— Eintheilung der 14.

Badepapiere 14.
Barytpapier 100. 102. 146.
Baryumcarbonat im Goldbade 49.
Baryumchlorid 176.
— und Chromatgelatine 335.
Benzidin 547.
Benzidinsulfat 564.
Benzoeharz 111.
Benzoesaure Salze im Goldbad 52.
Benzol und Asphalt 584.
Bergamottöl und Asphalt 590.
Berliner Blau im Bilde 199. 201. 202.
Bernsteinsaures Natron im Goldbade 52.
Bernsteinsäure 22.
— im Platinbade 63.
Bichromat s. Kaliumbichromat.
Bisulfate im Platinbade 64.
Blaudruck 238.
— s. a. Cyanotypie.
Blauholz zum Färben von Pigmentdiapositiven 435.
Blautonung von Platinbildern 233.
Blei, oxalsaures 228.
Bleiacetat im Silberbade 129.
— in Cyanotypien 242.
Bleiessig 242.
Bleisalze, Copirverfahren mit 559.
— im Chlorkalk-Tonbad 141.

Bleisalze im Fixirbade 5.
— — — ohne Gold 67.
— — Goldbade 57. 59.
— — Platinpapier 214. 228.
Bleitonung 5. 28.
— und Ozon 28.
Bleizucker 242.
Blutlaugensalz, gelbes s. Ferrocyankalium.
— rothes s. Ferridcyankalium.
— zum Färben von Pigmentbildern 437.
Bombéebilder 181.
Borax im Chromatgummi 475.
— in der Chromatgelatine 335.
Boraxgoldbad 8. 50. 138.
Boraxlösung für Cyanotypien 242.
— zum Verdrängen von Fixirnatron 94.
Borax-Schellackfirniss 392.
— -Schellackpapier 111.
Boraxweinsteinsäure im Platinbad 64.
Borsäure im Platinbad 63.
— — Silberbad s. Silberbad.
— — Tonfixirbad 60.
Bromide im Goldbad 52.
Bromkalium im Salzpapier 109.
Bromsalze im Platinverfahren 226.
Bromsilber, Empfindlichkeit des 32.
Bromsilbergelatine-Trockenplatte, Empfindlichkeit der 33.
Bromsilberpapier 22.
— zum Auscopiren 2.
Bromwasser zum Abschwächen 184.
Bronziren der Copien 13. 17. 138. 157.
— von Celloidinpapier 157.
Buchdruckclichés 500. 528.

Calciumacetat 51.
Calciumbichromat 148.
Calciumchlorid in der Celloidinemulsion 150.
Caméebilder 181.
Carton, schlechter 187.
Casein in der Papierleimung 100.
— — Uebertragungspapieren 383.
Caseinpapier 115.
Catechu 242.
— zum Färben von Platinbildern 234.
Celloidinbilder, Aufkleben der 154.
— Tonen s. Tonen.
— Trocknen s. Trocknen.
Celloidin-Emulsion 146. 150.
— -Mattpapier 156.
Celloidinpapiere 5. 14. 65. 144.
— Goldplatintonbad für 65.
— Gradation 39.
— Silbergehalt 27.
Celluloid, Pigmentbilder auf 406. 448.
— Uebertragung auf 406. 425.
Centrifugal-Trockenapparat 91.
— -Waschapparat 531.
Cerat 182.
— für Pigmentbilder 404.
— — Platinbilder 237.
Cersesquioxyd 555.
Ceroxydsalze 555.
Chalcotypie 528.
Charbon velours 460.
Chloralleim 179.
Chlorateisenlösung, normale 219.
Chlorbaryum s. Baryum.
Chlorcalciumbüchsen 133. 223. 231.
Chlorcitrat 43.
Chlorgas 570.
Chloride im Goldbad 52.
— verschiedene, im Copirprocess 16.
— zerstörende Wirkung der, auf Silberbilder 29.
Chlorkalk-Goldbad s. Goldbad.
Chlorkalk und Chromatgelatine 336.
Chlorocitrat-Emulsion 161.
Chloroform und Asphalt 574. 594.
Chlorsalze im Platinverfahren 226.
Chlorsaures Kali im Platinverfahren 219.
— Salze, Einfluss auf die Gradation 41.
Chlorsilber-Collodionpapier s. a. Celloidinpapier.
— — Empfindlichkeit des 32.
— — mit Kaliumnitrat 32.
— — mit schwefligsaurem Natron 32.
— -Gelatinepapier s. Aristopapier.
— Löslichkeit des s. Löslichkeit.
— -Normalpapier 39. 40.
— photochemischer Process 13.
— Theorie 15.
Chromalaun im Uebertragungspapier 388.
— und Gelatine 390. 429.
Chromatcopien auf Stärkepapier 267.
Chromatgelatine, Verhalten gegen Reagentien 327.

Chromatgummi, Eiweiss s. d.
Chromate u. Gemische mit Eisensalzen 270.
— — — — Quecksilber- und Vanadinsalzen 270.
Chromatypie 267.
Chrombad zum Sensibilisiren von Pigmentpapier 368.
— Zersetzung 370.
— Zusatz zum 371.
Chromotypie 267.
— mittels Jodstärke, Kupfer- und Vanadinsalzen 267.
Chromsaure Salze auf Papier 307.
— — Einfluss auf die Gradation s. a. Kaliumbi- und Kaliummonochromat.
— — Einwirkung auf den menschlichen Körper 371.
— — für Lichtempfindlichkeit 226. 307. 324.
— — im Lichtpausprocess 271.
— — — Tintenprocess 271.
— — und Albumin 310.
— — — Gelatine 309.
— — — Glycerin 354.
— — — Gummi 310. 314.
— — — Stärke 308.
— — — Zucker 354
— — zum Sensibilisiren 365.
— — — Vorpräpariren von Glasdiaposition 430.
Chromsaures Eisen 206.
Chromsäure im Celloidinpapier 147.
— — Chlorsilbergelatinepapier 166.
Chrysotypie 200. 203. 213. 264.
Citrate in Copirpapieren 4. 21.
Citronenöl und Asphalt 574. 594.
Citronensaure Salze s. Citrate.
Citronensaures Eisenoxyd s. Eisenoxyd.
Citronensäure im Barytpapier 103.
— — Entwickler für Platinpapier 226.
— — Platinbad 63.
— — Silberbad s. Silberbad.
— — Tonfixirbad 60.
— in der Emulsion 149. 163.
Cobaltsalze, Copirverfahren 550.
— in galvanischen Bädern 524.
— und Uranbilder 264.
Collodion als Unterlage für Pigmentdiapositive 431.
Collodion für Uebertragung im Pigmentprocess 315. 321. 422.
— — glänzende Pigmentbilder 405.
— s. a. Ledercollodion.
Collodionpapier s. Celloidinpapier.
Colophonium im Pigment-Uebertragungsprocess 389.
Coloriren von Pigmentbildern 454.
Combinationsdruck 85.
Concordiapapier 162.
Copalfirniss 182.
Copien, directe 10.
— mit Hervorrufung 10.
Copiren von mehreren Negativen 85.
— — Platinbildern 225.
— — Pigmentbildern 384. 397. 459.
— mit Photometer 385.
— ohne 385.
Copirrahmen 81.
Copirverfahren, Einleitung 10.
Copirverfahren mit Ceriumsalzen 555.
— — Diazoverbindungen 561.
— — Molybdänsalzen 557.
— — Vanadiumsalzen 557.
Cuprotypie 269. 528.
Cyankalium als Abschwächer 184.
— — Fixirmittel 24. 72.
— und Chromatgelatine 335.
— zum Reinigen von Kupferplatten 507.
Cyanotypie 199. 238.
— -Positive 203. 248.
Cyanotypien, Fixiren 241.
— Abschwächen 241. 242.
— Aetzen der 242.
— Corrigiren 241.
— Schönen 241. 243.
— Ueberführung in Silberbilder 243.
Cyanotypiepapier, Darstellung 238.
— Copiren 241. 244.
— mit braunem Ammoniumferricitrat 238.
— — oxalsauren Salzen 239. 240.
— — weinsauren Salzen 240.

Dammarfirniss 182.
Dammarharz für glänzende Pigmentbilder 404.
— im Kautschukpapier 409.
Dauerpapiere 18.

Dextrin als Klebemittel 178.
— und Chromate 472.
Diapositiv-Pigmentpapier 352. 359. 428.
Diapositive, abgezogene 446.
farbige 438. 456.
— mittels Pigmentdruck 427. 441.
— — Platinotypie 237.
Diazotypprocess 565.
Directes Pigmentcopirverfahren 459.
Dissociation 50.
Doppel-Uebertragungsprocess 323. 341. 408. 415.
Doppel-Uebertragungspapier 414.
Drachenblut 360.
Dreifarben-Pigmentdruck 456.
Dunkelkammer für Copierprocesse 75.
Duplicatnegative mittels Einstauben 288.

Eau de Javelle 92.
Eincopiren von Hintergrundpartien und Wolken 450. 451. 475. 477.
Einstaubbilder 286. 288. 312.
Einstaubverfahren, Lichtpausen mit 282.
— mit Eisensalzen 207.
Eisenalaun 436.
— -bäder zum Verstählen von Kupferplatten 521.
Eisenchlorid, lichtempfindliche Gemische mit 485.
— Aetzmittel für Heliogravure 497. 514.
— bei Cyanotypie 239.
— — Tintenprocess 240. 249. 255.
— für fetten Andruck 260.
— und Oxalsäure 198.
Eisenoxyd, citronensaures 195. 197. 206. 251.
— -Ammoniak, braunes 195. 238.
— — grünes 195. 239.
— — äpfelsaures 202.
— — oxalsaures 197.
— — weinsaures 197. 204. 206. 240.
— schwefelsaures s. Ferrisulfat.
— Darstellung 217.
— Zersetzung im Licht 217.
Eisensalze, Einstaubverfahren 207.
— und Kohlebilder 207.
— Verbindungen, lichtempfindliche 195. 198.
— Wirkung des Sonnenspectrums auf 210.
Eisensilber-Lichtpausprocess 253. 255.
Eiweiss s. Albumin.
Elektrische Probe auf Fixirnatron 96.
Elemiharz 182.
Elfenbein, Pigmentbilder auf 486.
Emaille-Albuminpapier 136.
— -Bilder mittels Einstaubverfahren 288.
— — — Imitation 444.
— -Papier 102.
Emailliren der Bilder 183.
Emaillirtes Eisenblech zum Uebertragungsprocess 425.
Emaillverfahren s. Kupferemaillverfahren.
Empfindlichkeit verschiedener Silbersalze 30.
— von Pigmentpapier 386.
Emulsionspapiere 5. 14.
Entwickeln von Platinbildern 226. 227. 228.
— von Pigmentbildern 395. 424.
Entwicklungspapier für Pigmentprocess 341. 408.
Entwicklungsbilder, Haltbarkeit 186.
Erhitzen des Silberbades 127.
Essigsaure Salze im Fixirbad 72.
Essigsaures Natron, doppelt geschmolzenes 8. 51.
— — -Goldbad s. Goldbad.
— Silber s. Silber.
Essigsäure im Platinbad 63.
— beim Entwickeln von Pigmentbildern 400.
— — — — Gelatinreliefs 490.
— und Chromatgelatine 336.
Extra-rapid-Pigmentprocess 353.

Farbige Gläser im Copirprocess 385.
— Pigmentbilder 438. 456.
Färben von Cyanotypien 246.
— — Pigmentdiapositiven 434.
Farbstoffe für Pigmentpapier 351.
Feer'sches Verfahren 561.
Fehler beim Aristopapier 173.
— — Celloidinpapier 160.
— — heliographischen Process 524.
— — Pigmentprocess 533.
Fensterbilder mit Pigmentprocess 441.
Ferridcyankalium als Abschwächer 29. 184.

Ferridcyankalium im Fixirbad 72.
— Lichtempfindlichkeit 201. 241.
— Lichtpausprocess 196. 201. 269.
— und Uranbilder 264.
Ferricyansilber 20.
Ferricitrat 195.
Ferrioxalat 196. 239. 240.
— Darstellung 217.
— festes 219.
— -Lösung normale 218.
— — Prüfung 219.
— s. a. Eisenoxydsalz.
Ferritartrat 201. 240.
— s. a. weinsaures Eisenoxydsalz.
Ferrisalze 207.
— im Platinpapier 229.
— und Kaliumchromat 206.
Ferrisulfat im Lichtpausprocess 257.
Ferrocyansilber 20.
Ferrocyankalium 21.
— und citronensaures Eisenoxyd 202.
— zum Färben von Pigmentbildern 437.
Ferroprussiatprocess 238.
Fertigstellen der Platinbilder 236.
Fette Farbe für Lichtpausen 260.
Feuchtigkeit, Einfluss auf Ferrisalze 207.
— — — Pigmentpapier 328. 340.
Film für Kohledruck 447.
Filtriren der Celloidinemulsion 150.
Fischleim 353, 530.
Fixirbad mit Natriumsulfit 65. 66. 171.
Fixirbäder, alte 5. 71.
— mit verschiedenen Salzen 5. 71.
Fixiren der Albuminbilder 143.
— — Cyanotypien 241.
— — Silberbilder 169.
— — Salzcopien 116.
— mit Ammoniak 19.
— — Ferrocyankalium 2.
— — Jodkalium 2.
— — Kochsalz 2.
— — Natriumhyposulfit 2.
— — Salpetersäure 19.
— Uebersicht, allgemeine 23.
Fixirnatron s. a. unterschwefligsaures Natron.
— Prüfung auf 94.
— Zerstörung der letzten Spuren 92.
Fixirung, chemischer Vorgang 23.
Fluoride 4.
Fluor-Wasserstoff zur Atmographie 572.
Formaldehyd 402.
Formalin 165.
Formate der Papierbilder 176.
Fortschreitung der Lichtwirkung bei Pigmentpapier 382.

Gallocyanin 247.
Gallusssäure 567.
— und Cyanotypien 243. 255.
Galvanische Verstählung 521.
Galvanoplastik, photographische 310.
Gelatine, alaunhaltige 324.
— im Silberbad 130.
— — Uebertragungspapier 324. 388.
— und chromsaure Salze 327.
— Verhalten gegen Reagentien u. Licht 327.
— Wahl für Pigmentpapier 350.
— -Copierpapiere 4. 18.
— -Harzpapier 112.
— -Lösung für Papier 98.
— -Papier für Platinbilder 220. 232.
— -Salzpapier 107.
— -Sandarakpapier 114.
Gelatiniren der Bilder 183.
Gelatoidpapier 14. 165.
Geschichte der Autotypie 494.
— — Copirprocesse 1.
— — Heliogravure 494.
— des Pigmentverfahrens 307.
Giessmaschinen 152. 168.
Glanz von Pigmentbildern 404.
Glanzwachs 182.
— s. a. Cerat.
Glas als Unterlage für Doppelübertragung von Pigmentbildern 419.
— mattgeätztes, Doppelübertragung auf 419.
— -Opal für Pigmentprocess 419.
— -Pigmentbilder auf 321.
Glimmer im Pigmentprocess 314. 447.
Glycerin im Chrombade 371.
— — Celloidinpapier 144.
— — Entwickler für Platinbilder 228. 229.
— — Pigmentpapier 352. 471.
— — Silberbade 130.
— in der Chromatphotographie 480.

Goldbad, benzoësaure Salze im 49.
— für blauschwarze Töne 56.
— — Dauerpapiere 136.
— — Platinbilder 232. 234.
— mit Bariumcarbonat 49.
— — Calciumacetat 139.
— — Goldsalzen 6.
— — Soda 50.
— — verschiedenen Salzen 52.
— — Wolframaten 51. 52. 136. 141.
Goldbäder, alkalische 7. 48.
— für Albuminpapier 138.
— — Arrowrootpapier 114.
— — Celloidinpapier 159.
— — Harzpapier 113.
— — Salzpapier 114.
— Geschichte der 6.
— inactive 46.
— mit Borax 8. 50. 138.
— — Citronensäure 7.
— — Chlorkalk 8. 50. 140.
— — essigsauren Salzen 8. 139.
— — essigsaurem Natron 8. 50. 139.
— — Fixirnatron und Rhodan 53. 57.
— — — — Gold 6.
— — kohlensaures Natron 7. 140.
— — Kreide 6. 7. 49. 140.
— — ohne Gold 67.
— — phosphorsaurem Natron 8. 50.
— — Rhodan 48. 53.
— — Schwefelcyanammonium 9.
— — Weinsäure 7.
— neutrale 6. 47. 49.
— saure 6. 47.
— Selbstzersetzung der 46.
Goldchlorid 46.
— und Eisenlichtbilder 203.
Goldchlorür 45.
Golddoppelsalze 9.
Goldfixirbad für Kallitypie 205.
Goldgehalt getonter Copien 27.
Goldplatintonung 65. 114.
Goldsalze, chemische Zusammensetzung 44.
— Einwirkung auf Silberbilder 24.
— und Uranbilder 264.
— zum Tonen 44.
— — —, Geschichte 6.
Goldunterlage bei Pigmentbildern 442.
Goldverstärkung der Platinbilder 234.
Gradation beim Copirprocess 38. 147.
— der Platinbilder 236.
— — Silberbilder 236.
— von Albuminpapier 39.
— — Aristopapier 39.
— — Celloidinpapier 39.
— — Salzpapier 39.
Grüntonung von Platinbildern 233.
Guajakharz und Asphalt 605.
Gummi-Eisen-Cyanotypien 203. 248.
— für Halbtonbilder 469.
— — Strich-Reproductionen 468.
— im Platinpapier 230.
— -Pigmentbilder 313. 459. 467. 473.
— und Chromate 309. 314. 472.
— zu heliographischen Zwecken 501.

Haltbarkeit der Bilder s. Vergilben.
— — Cyanotypien 243.
— — Platinpapiere 223.
Harz in der Papierleimung 100.
— -Firniss für Papierbilder 182.
— -Papier 14. 111.
— — im Uebertragungs-Pigmentprocess 392. 414.
— -Seife als Firniss 182.
— -Staub für Heliogravure 567.
Hauchbilder 568.
Heliogravure für Lichtdruckclichés 500.
— in Halbtönen 492. 500.
— — Kupfer 494.
— — Stahl 309. 494.
— mittels Dämpfen 301. 575.
— Pigmentpapier für 352. 360.
Hervorrufung auf Bromsiberpapier 191.
— — Chlorsilber-Emulsion 191.
— — — -Papier 189.
— — Jodsilberpapier 190.
— — Malerleinwand 191.
— chemisches Verhalten 29.
Hervorrufungscopien 10.
Hochglanzaristobilder 172.
Holz, Pigmentbilder auf 448.
— Platinotypie auf 237.
Honig in der Chromatphotographie 448.
Hydrotypie 438.
Hypochlorit 92.
— als Abschwächer 194.
— s. a. unterschwefligsaures Natron.

Indigo im Lichtpausverfahren 269.
— -Schwefelsäure im Lichtverfahren 269.
Iridiumsalze 66. 213. 214.

Japanpapier 114.
Jod als Aetzmittel 591.
— und Asphalt 665.
— zum Zerstören von Fixirnatron 94.
Joddämpfe als Entwickler 571.
Jodide im Goldbade 52.
Jodtinctur im Lichtpausverfahren 267.
Jodkalium 21.
— als Abschwächer 184.
— im Fixirbad 72.
Jodsilber, Empfindlichkeit 32.
— im Copirprocess 23.
— -Papier 190.
— Probe 95.
— -Stärkekleister 94.
Judenpech 576.

Kali, salpetrigsaures, s. Kaliumnitrit.
— — Verhalten gegen Chromatgelatine 334.
Kaliumbichromat als Abschwächer 184.
— gemischt mit Indigo 269.
— — — Blutlaugensalz 269.
— im Fixirbad zur Erkennung der Haltbarkeit der Bilder 68.
— — im Papst'schen Reagens 29.
— — Platinverfahren 219. 225. 226. 228.
— im Salzpapier 109.
— — Silberpapier 23.
— in der Kallitypie.
— und Ferrisalze 206.
— — Gelatine 326. 337.
— Verwendung im Pigmentdruck 338. 365.
Kaliumferrioxalat 196. 230.
— für Platinbilder 225. 226.
Kaliumhypermanganat s. übermangansaures Kali.
Kaliummonochromat 367.
— als Abschwächer 73.
Kaliumnitrat 11. 17. 31. 134.
Kaliumorthophosphat 214. 227.
Kaliumpalladiumchlorür 227.
Kaliumpersulfat 93.
Kaliumplatinchlorid 214.
Kaliumplatinchlorür 9. 61. 214. 215.
Kaliumvanadiumsalz, weinsaures 558.
Kallitypie 200. 204. 264.
Kaolin 110.
— Klären mit 127.
Kautschukpapier 104.
Kautschuk als Papierüberzug für Uebertragungs-Pigmentprocess 317. 322.
— — Glaspräparation für Pigmentdiapositive 432.
Keramisches Pigmentpapier 487.
Klebemittel 178.
Kleister, saurer 68.
Kochsalzlösung zum Verdrängen von Fixirnatron 94.
— und Chromatgelatine 335.
Kohleverfahren = Pigmentverfahren.
Kohlensaures Natron als Entwicklungswasser bei Pigmentdruck 400.
— — Ammoniak im Chrombade 368.
— — im Chrombade 367.
Kölnerleim 531.
Kollodiumpapier 5. 14.
Kolophonium-Gelatinepapier 112.
Krafterhöher 12.
Kreide im Goldbad 6. 7. 49. 140.
— -Papier 162.
Kupfer-Copierprocess 200.
— -Chromat 267. 275.
— -Chlorid als Reagens für Silber-Platinbilder 62.
— — Aetze für Heliogravure 514.
— — in der Celloidin-Emulsion 148.
Kupferemailprocess 530.
Kupferoxydammoniak im Papier 104.
Kupferplatten für Heliogravure 506.
— Stauben 507.
— Verstählen 521.
Kupfersalze im Goldbade 53.
— Copirverfahren mit 292.
— zum Färben von Pigmentdiapositiven 473.
Kupfersulfat im Lichtpausverfahren 268.

Lavendelöl und Asphalt 584. 593.
Lackiren von Papierbildern 117.
Ledercollodion für Pigmentpapier 446.
Leimung von Papier 98.

Leinen, Seide 238. 246.
Leinöl, Lichtempfindlichkeit 314.
Leinsamenschleim 473.
Leinwand, Pigmentbilder auf 453.
— Platinbilder auf 237.
— Sepia-Blitzbilder auf 206.
Licht und Schattenverhältnisse 40.
— Lichtdruck 310.
Lichtempfindlichkeit von Chromatgelatine 328.
— — Pigmentpapier 328.
— — reinem Papiere 567.
Lichtpausen 3.
— s. a. Cyanotypien.
— mit Anilin 272.
— — Chromaten 267, 271.
— — fetter Farbe 260.
— — Lampenruss 280.
— — Silbersalzen 253.
— — Tintencopirprocess 255.
— — Uranverbindungen 262.
— — Vanadinsalzen 271. 273. 275.
— schwarze 243. 279. 282.
— und Einstaubverfahren 282.
Lichtpausprocess positiver 248.
Linographie 191.
Lithiumchlorid 146. 165.
Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Fixirmitteln 73.

Magnesia, Klären des Silberbades mit 127.
— milchsaure 112.
Magnesium-Acetat 51.
— -Carbonat im Goldbade 49.
— -Chlorid als Fixirer 73.
— — im Anilindruck 277.
Mangansulfat 260. 277.
— Copirverfahren mittels 539. 546.
— im Anilindruck 277.
Manganoxydsalze, organische 542.
— milchsaure 545.
Marantastärke 107.
Maschinen für Lichtpauserei 245.
Mass-Analyse 193.
Mastix 111.
— für Heliogravure-Staubkorn 507.
Mattiren der Aristobilder 172.
Mattpapiere 14. 41. 56. 65. 104. 105. 156. 166.
Mattpapiere mit Celloidin 156.
Manoein 279.
Mercurographie 572.
Mezzotintbilder 85.
Mignonpapier 162.
Milchsäure im Platinbad 63.
Molken in der Papierleimung 100.
Molybdänsäure im Goldbade 52.
Molybdänsaures Ammoniak 557.
Moos, irländisches 107.
— isländisches 107. 117.

Nachätzen von Heliogravureplatten 520.
Nachwirkung der Lichtwirkung beim Pigmentpapier 383.
Naphtylamin 276. 547. 562.
Natriumacetat im Entwickler für Platinpapier 226.
Natriumbichromat im Pigmentverfahren 338. 365.
Natriumbicarbonat im Silberbade 126.
Natriumbiphospat im Platinbade.
Natriumcarbonat im Silberbade 126.
Natriumcitrat im Entwickler für Platinpapier 226.
— — — — Kallitypien 205.
Natriumferrioxalat 196. 197. 230. 231. 239. 240.
— -Lösung, normale 219.
Natriumnitrit 563. 566.
Natriumplatinchlorid 9.
— im Platinpapier 219. 225. 227. 228. 231.
Natriumsulfit als Fixirer 74.
— — Sensibilisator 31.
— im Fixirbade 65. 66. 171.
— — Goldbade 52.
— — Platinverfahren 226.
— — Urantonbad 233.
Natron, doppeltkohlensaures zum Conserviren 132.
— kohlensaures im Goldbade 7. 140.
— — — Chrombade 367.
— — zum Entwickeln von Pigmentbildern 400.
— -Salze, Verhalten gegen Chromatgelatine 334.
Negative, Copiren mehrerer 85.
— Herstellung von Duplicat-, mittels Pigmentdruck 445.

Negrographie 279.
Nitrate im Silberbade
— s. a. salpetersaure Salze.
Normalferrioxalatlösung 218.
— -chloraleisenlösung 219.
— -natriumferridoxalatlösung 219.

Ochsengalle beim Pigmentverfahren 373.
Opalglas im Pigmentverfahren 419. 421. 442.
— zur Doppelübertragung 419. 421.
Oele, aetherische und Asphalt 588.
Opalinbilder 173.
Osmiumsalze 66.
Ovalbilder 82.
Oxalsäure im Entwickler für Platinotypie 225. 226.
— — Ferrioxalat 218.
— — gesilberten Papier 135.
— — Tintenprocess 258.
— in der Cyanotypie 239.
— — — Gelatine-Vorpräparation 225.
Oxalsaures Silber s. Silberoxalat.
Ozon, Einfluss auf die Schwefeltonung 28.
— und Asphalt 605.

Palladiumsalze 66. 213. 227. 232.
— und Uransalze 265.
Papier für einfache Pigmentübertragung 387. 406.
— — doppelte — 408. 414.
— — photographische Zwecke 97. 100.
— — Platindruck 215. 219.
— rauhes für Pigmentdruck 442. 452.
— s. a. Rohpapier.
— Silbern des 76.
— Ueberziehen mit Platinlösung 221.
— Vorpräpariren des, für Platindruck 220.
Papiere, Leimung der 98.
— rauhe 97. 100. 442. 452.
— Waschen der 86.
Papyrographie 261.
Paramidophenol 547.
Pauspapier 241.
Pergamentpapier 104.
Pflanzeneiweisspapier 14. 174.
Phenylendiamin 562.
Phosphalbinpapier 14.
Phosphat im Entwickler für Platinpapier 226.
Phosphorsaures Natron Goldbad s. Goldbäder.
— Kali beim Platinverfahren 214. 228. 229.
Phosphorsäure im Anilindruck 276.
— — Platindruck 62. 65. 66.
Photometer für Pigmentdruck 343.
— zur Bestimmung der Gradation.
Photometrie der Silbersalze.
Photolithographie mit Chromsalzen 310.
— — Ferrioxalat 209.
Photogalvanographie 310. 360. 402. 489.
Photoglyphie 498.
Photoglyptie 490.
Photogravure 494.
Photopolygraphie 273.
Photoxylographie 288.
Photozinkographie 310. 360. 402. 489.
Phtalsaures Natron im Goldbad 52.
Pigmentdruck 307.
— mit Chromsalzen 307.
— — Einstaubverfahren 286.
— — Eisensalzen 207.
Pigmentpapier, Fabrikation 350.
— Aufbewahren von 364, 380.
— Belichtung von der Rückseite 314.
— Entwicklung 395.
— für Diapositive 352. 359.
— — Heliogravure 352. 360.
— mit doppelten Schichten 361.
— — farblosen — 362.
— — inactinischer Unterlage 361.
— -Röthel 358.
— Staubverfahren mit 467.
— verschiedenfarbiges 356.
— weisses 359. 441.
Plaquebilder 181.
Platinbad 115. 171.
— Bisulfate im 64.
— Boraxweinsteinsäure im 64.
— Borsäure im 63.
— für Harzpapier 113. 114.
— — Salzpapier 116.
— inactives 64.
— Phosphorsäure im 62. 65. 66.
— Weinsäure im 63.
Platinbilder, Färben mit Catechu 234.
— Fertigstellen 236.
— physikalische Verstärkungen von 239.

Platinbilder, Retouche der 237.
Platinchlorid 9. 61. 219.
— als Aetze für Stahl 496.
— und Uransalze 265.
Platinchlorür 61.
Platineisenpapier mit platinfreier Entwicklung 224. 228.
Platinkallityppapier 205.
Platinpapier, Aufbewahrung 223.
— Entwicklung mit Kaliumoxalat 225.
— Fixiren von 225.
— Gradation 39. 236.
— Tonen von 232.
Platinsalze für Platinotypie 212. 215.
Platinotypie, Auscopirverfahren 213. 229.
— auf Holz, Leinen, Seide 237.
— chemische Reaction 212.
— Diapositive 237.
— Geschichte 213.
— Heissentwicklungs- 213. 224.
— Kaltentwicklungs- 213. 227.
— Selbstentwicklung 213. 229.
— mit Hervorrufung 213.
— Vergrösserungen 237.
— Verstärkung 234.
Platinton-Bad 61.
— -Bäder, Geschichte der 9.
— — Praxis der 44.
Poliren der Papierbilder 181.
Porträtpapier 162.
Porzellan, Uebertragung von Pigmentbildern auf 343.
Positiv-Silberbad 125.
Präpariren der Papiere, Manipulationen beim 76.
Präparation mit Cyanotyplösung 240.
Primulinprocess 561.
Projectionsbilder mittels Pigmentverfahren 438.
— gefärbte 438. 457.
Protalbinpapier 14. 174.
Pyrogallol im Platinverstärker 234.
— — Tintenprocess 255.
— zum Färben von Pigmentdiapositiven 435. 437.
Phosphorsaures Natron 5.
— — im Papier 112.

Quecksilber-Chlorid als Tonbad 68.
— Copirverfahren mit 295.
Quecksilber-Dämpfe und Edelmetallsalze 571.
— — zum Uebertragen von Zeichnungen 300.
— heliographischer Process 499.
Quecksilbereisencopirprocess 206.
Quecksilbersalze im Entwickler für Platinpapier 226.
— — Lichtpausprocess 271.
— — Platinpapier 214. 236.
— — Uranbad 264.
— und Kaliumbichromat 274.
Quellbarkeit von Chromatgelatine 309. 310. 489.
Quellreliefs mittels Gelatine 489.
Quetscher für Pigmentverfahren 342.

Rapid-Cyanotyppapier 239.
Rasterverfahren, Geschichte 309. 497. 530.
Rauchbilder 118.
Räucherkasten 79.
— mittels Ammoniak 78.
— -einlagen im Copirrahmen 80.
Resorcin 562.
— -grün 247.
Retouche von Heliogravuren 520.
— — Pigmentbildern 403. 466.
Retouchiressenz 181.
Reliefs mittels Chomatgelatine 489.
— — galvanoplastischer Abformung 489.
— — Gyps 489.
Rhodan als Fixirer 73.
— im Tonfixirbad 60.
— -ammonium im Urantonbad 232.
— — und Chromatgelatine 337.
— -kalium zur Bilderzeugung 200. 202. 256.
Rhodanürgoldbäder 56.
Rhodiumsalze 66.
Ricinusöl im Celloidinpapier 144.
Rohpapier 97. 240. 251.
— Aufbewahren von 76.
Rutheniumsalze 66.

Salpetersäure im Copirpapier 16.
— — Cyanotypprocess 242.
Salz-Papier 14. 105.
— — Gradation 39.
— -Säure für Cyanotypien 242.

Sammt-Kohleverfahren 461.
Satinpapier 136.
Satiniren der Bilder 180.
Säuren u. unlösliche Chromatgelatine 334.
— zum Entwickeln von Pigmentpapier 400.
Schellack-Boraxpapier 111.
— -Borax 392. 413.
— -Papier 112.
— für Uebertragungspapier 323. 324. 389. 392.
Schönen der Cyanotypien 241. 242.
Schwarze Lichtpausen s. Lichtpausen.
Schwefel und Asphalt 598.
— — Kolophonium 599.
— -Tonung 5. 47. 67. 187.
— — Einfluss von Ozon auf die 28.
Schwefelwasserstoff, Wirkung auf Copien 28. 186.
Seesalz 5.
Seide, Pigmentbilder auf 442.
— photographische 117.
Seife im Pigmentpapier 353.
Seignettesalz 164.
Sel d'or 6. 47.
Sensibilisatoren beim Copirprocess 11.
Sepia-Blitzlicht-Pauspapier 204. 253.
— -Platinpapier 226. 227.
Silber, äpfelsaures, Empfindlichkeit 36.
— ameisensaures, „ 33.
— arsenigsaures, „ 20.
— benzoesaures, „ 22.
— caprinsaures, „ 34.
— capronsaures, „ 35.
— cerotinsaures, „ 35.
— citronensaures s. Silbercitrat.
— chlorsaures 19.
— chromsaures 20. 22. 23. 39.
— essigsaures 22. 63.
— — Empfindlichkeit 33.
— glycolsaures, Empfindlichkeit 35.
— heptylsaures, „ 34.
— hyppursaures, „ 36.
— isobuttersaures „ 34.
— kohlensaures, „ 20.
— korksaures, „ 22.
— malonsaures, „ 36.
— milchsaures, „ 35.
— molybdänsaures, „ 20.
Silber, nonylsaures, Empfindlichkeit 34.
— normalbuttersaures, „ 33.
— octylsaures, „ 34.
— ölsaures, „ 35.
— oxalsaures s. Silberoxalat.
— palmitinsaures, Empfindlichkeit 35.
— paramilchsaures, „ 35.
— phosphorsaures 19. 20.
— propionsaures, Empfindlichkeit 33.
— salpetrigsaures, „ 20.
— schwefligsaures, „ 19.
— stearinsaures, „ 35.
— Unterlage für Pigmentbilder 442.
— überchlorsaures 19.
— valeriansaures, Empfindlichkeit 34.
— weinsaures s. Silbertartrat.
Silberacetat s. essigsaures Silber.
Silberalbuminat 119.
— Empfindlichkeit 33.
Silberbad, Aether-Alkohol im 129. 130.
— Alaun im 129.
— Alkohol im 129. 130.
— — -Aether im 129. 130.
— Aluminiumnitrat im 129.
— Ammoniak im 111.
— Bleiacetat im 129.
— Borsäure im 128.
— Braunwerden des 127.
— Cadmiumnitrat im 129.
— Citronensäure im 18. 110. 128. 135.
— Erhitzen des 127.
— für Papierbilder 125.
— Gelatine im 130.
— Glycerin im 130.
— Kaliumnitrat im 129.
— Kampfer im 130.
— Klären des 127.
— Kobaltnitrat im 129.
— Magnesiumnitrat im 129.
— Natriumcarbonat im 126.
— — -Bicarbonat im 126.
— — -Nitrat im 129.
— Nitrate im 127. 129.
— Salpetersäure im 18.
— Säuren im 128.
— sparsames 128.
— Thonerde, salpetersaure im 129.
— Ueberchlorsäure im 128.
— unorganische Substanzen im 128.

Silberbad, Urannitrat im 129.
— Veränderung des 126.
— Verstärkung des 126.
— Weinsäure im 18. 128. 135.
— Wiederherstellung des 126.
— Zucker im 130.
— Zusätze zum 127.
Silberbäder, Reinigung der 110.
Silberbilder, Verhalten gegen Reagentien 110.
Silbercitrat 12. 15. 21. 23. 42. 163.
— Empfindlichkeit 36.
Silbercopien, chemische Zusammensetzung 25.
Silber-Eisencopien 204. 253.
Silber-, Ferridcyan- 20.
Silber-Gehalt der Papierbilder 27.
— -Mengen des Papieres 24. 27.
Silbern der photographischen Papiere 76.
Silbernitrat, Empfindlichkeit 33.
— im Copirprocess 15.
Silberoxydammoniak 4. 18. 111.
Silberoxalat 21.
— Empfindlichkeit 36.
— -Phosphat 36.
— -Photochlorid 11.
— -Platinbilder 62. 112.
— -Probe 192.
— -Salze und Uranbilder 264.
— — im Lichtpausprocess 268.
— -Subchlorid 11. 23.
— -Suboxyd 25.
— -Tartrat 12. 15. 20. 21. 163.
— — Empfindlichkeit 36.
— -Thiosulfat 23. 70.
— -Verstärkungen von Platinbildern 234.
Simili-Platinpapier 206.
Soda als Entwickler für Platinbilder 251.
Solarisiren der Copien 13.
Sonnenspectrum, Wirkung auf Asphalt 582.
— — — Copirpapier 3. 41.
— — — Eisenverbindungen 210.
— — — Mangansalze 549.
— — — Silbersalze 211.
— — — Uransalze 210.
Stahlätzung, heliographische 494.
Stannotypie 493.
Stärke 4. 5.
— im Mattpapier 166.
Stärke in der Papierleimung 98.
— -Kleister zum Aufkleben 178.
— -Papier 107.
— -Zusatz zur Gelatineemulsion 14.
Staub-Kasten 507.
— -Korn für Heliogravure 498. 499. 502. 507.
— -Pigmentverfahren 467.
— -Verfahren s. Einstauben.
Stearin für Entwicklungs-Pigmentpapier 412.
Steinöl und Asphalt 584.
Stereotypie, photographische 310.
Strontiumchlorid 146. 165.
Sulfoharnstoff 74.
Support-flexible temporary 324.

Tannin im Tintenprocess 255.
— zum Gerben von Pigmentbildern 402.
— — Färben von Pigmentdiapositiven 435.
Tapiocastärke 5.
Temperatur beim Entwickeln von Platinbildern 226.
— — — — Pigmentbildern 398.
— bei heliographischer Aetzung 519.
— des Chrombades im Pigmentverfahren 370.
— Einfluss auf Pigmentprocess 386.
Temporary support 416.
Terpentin, venetianischer u. Asphalt 596.
Terpentinöl, verschiedene Sorten und Asphalt 602.
— im Wachs für Pigmentübertragung 412.
Thiocarbamid als Fixirer 74.
Thiosinamin 68.
— als Fixirer 74.
— im Goldbade 61.
— — Urantonbade 232.
Thonerde, salpetersaure, s. Silberbad.
Tintenbilder 243. 255. 272.
Toluidin 547.
Tonabstufungen beim Copirprocess 38.
Tonbäder s. Goldbäder.
Tonen der Copien mit Goldsalzen, chemischer Process 24.
— Goldsalze zum 44.
— Manipulationen beim 142.
— nach dem Fixiren 137.
— Praxis des 44.

Tonen von Albuminbildern 138.
— — Aristobildern 169.
Tonfixirbad, Ammoniumacetat im 61.
— Citronensäure im 60.
— für Albuminbilder 137.
— Verbrauch an 61.
Tonfixirbäder 48. 57. 170. 186.
Traganth gegen Chromate 477.
Transportpapier für Uebertragungsprocess 414.
Transparentbilder s. Diapositive.
Transparency-Pigmentpapier 428.
Traubenzucker im Urantonbad 233.
Trockenbüchsen für Platinpapier 223.
Trocknen der Albuminbilder 143.
— des Albuminpapieres 131.
— — Celloidinpapieres 193.
— — Pigmentpapieres 375.
Tusche, chinesische 317. 357.

Ueberchlorsäure im Silberbad s. Silberbad.
Uebermangansaures Kali als Reagens für Fixirnatron 95.
— — Wirkung auf Eisenbilder 206.
— — zum Verstärken von Diapositiven 362. 435.
— — — Zerstören von Fixirnatron 92.
Uebertragung auf Glas, Ebonit, Celluloid, Metall, Holz etc. 406. 448.
— — Papier 406. 408.
— doppelte 323. 341. 408.
— einfache 340. 387.
— mittels Gelatine-Harzpapier 411.
— — unlöslicher Gelatine 323.
— von Chlorsilbercollodion 144.
— — Zeichnungen mit Jod, Schwefel, Phosphor u. Quecksilberdämpfen 569.
Uebertragungs-Papier 341. 388.
— -Process für Pigmentverfahren 315. 317. 387. 408.
— — mittels Kautschuk 322. 409.
— — — Schellackpapier 323.
Ueberziehen von Papier mit Aristo-Emulsion 151.
— — — — Celloidin-Emulsion 167.
Unorganische Salze und Stoffe im Silberbad s. Silberbad.
Unterchlorigsaure Salze zum Zerstören von Fixirnatron 92.
Unterchlorigsaures Kali im Platinverfahren 226.
Unterschwefligsaures Natron 2. 23.
— — im Silberbade 129.
Uran-Copirprocess 200. 255.
— -Collodium 265.
Uran-Nitrat im Tonbade 68.
— — zum Abschwächen 184.
Uranosalze 262.
Uranoxydsalze, organische 263.
Uranpapier, Präparation 264.
Uransalze 22.
— im Fixirbade 72.
— — Goldbade 53.
— und Gelatine 266.
Uranverbindungen, lichtempfindliche 195.
Uranylchlorid 39. [261. 262.
— in der Celloidin-Emulsion 149.
Uranylsalze 262.

Vanadiumchlorür 557.
Vanadinsalze 271.
Vanadinsaures Ammoniak 557.
Vanadinsäure im Anilindruck 279.
Ventilatoren zum Trocknen von Pigmentpapier 377.
Veränderungen des Silberbades s. Silberbad.
Verbrauch an Celloidin-Emulsion 150.
— — Fixirnatron 70. 94.
— — Gold und Silber im Copirprocess 27. 130. 138.
— — Tonfixirbad 61.
Vergilben der Copien 28. 68. 185. 232.
— — Platinbilder 232.
Vergilbte Bilder, Herstellung 185.
Vergolden s. Tonen.
Vergrössern mittels Pigmentverfahrens 426. 454.
— auf Platinpapier 237.
Verstählen von heliographischen Kupferplatten 521.
Verstärken von Pigmentbildern 434.
— — Platinbildern 234.
— des Silberbades s. Silberbad.
Verziehen der Papierbilder 188.
Vignetten 82.
Viscosität 145.
Vorgänge und Vorrichtungen beim Waschen der Papiere nach dem Fixiren 86.

Wachs 182.
— für Entwicklungspapier im Pigmentprocess 412.
— — Glasplatten zum Doppel-Uebertragungs-Pigmentprocess 420.
— zum Glänzen der Pigmentbilder 404.
Wachsleinwand 132.
Wachspapier 132.
Waschen der Papiere nach dem Fixiren 86.
— — — vor dem Vergolden 136.
Wasser als Entwickler 571.
— -Dampf zum Entwickeln von Eisensilbercopien 206.
— — — — — Platinbildern 231.
— -Zeichen im Papier 489.
Weihrauch 111.
Weinsaures Kalinatron s. Seignettesalz.
— Natron im Platinbad 63.
Weinsäure, Goldbäder mit 7.
— und Eisenchlorid 256.
— — Urannitrat 264.
— in der Emulsion 149. 163.
Whatmanpapier, Pigmentbilder auf 452.
Wiederherstellung des Silberbades s. Silberbad.
— vergilbter Bilder 185.
Wismuthsalze 68.
Wolframsaures Natron-Borax-Goldbad 136.
Wolken, Eincopiren 450.
Woodburydruck 490.
Wothlytypie 200.

Xylidin 547.

Zähflüssigkeit 145.
Zauberphotographien 118. 201.
Zeichenpapier 101.
— Pigmentbilder auf 452.
Zeichnen auf Silbercopien 118.
Zerschneiden der Bilder 176.
Zeug, Photographie auf 117.
Zink 93.
— z. Pigment-Uebertragungsprocess 425.
— -acetat 51.
— -ätzen mit Asphalt 597.
— -chlorid 111.
— -hypochlorid 92.
Zinnsalze, Copirverfahren mit 559.
Zucker im Chrombade 371.
— — heliographischen Process 500.
— — Pigmentprocess 354. 467.
— und Chromate 354. 481.
Zusätze zum Chrombade für Pigmentpapier 369. 371.

Schlusswort

zum

„Ausführlichen Handbuch der Photographie“.

Mit dem vorliegenden Hefte gelangt die neue Auflage des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“ zum Abschluss. Das erste Heft dieses Werkes erschien vor 14 Jahren und dasselbe nahm mich unausgesetzt in Anspruch, soweit ich während meiner Berufsthätigkeit und neben meinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten Zeit gewinnen konnte. Als ich in der Mitte der siebziger Jahre das Gebiet der selbständigen Forschungen auf photographisch-chemischem Gebiete betrat, fanden sich in der Fachliteratur wohl vortreffliche Lehrbücher vor, es mangelte aber ein historisch-encyklopädisches Handbuch, welches Gelegenheit zur Informirung über die Arbeiten und Versuchsresultate vorhergegangener Forscher geboten hätte. Ich war deshalb genöthigt, die Literatur aus den meistens schwierig zugänglichen Quellen zu studiren, zu sichten und kritisch durchzuarbeiten, wenn ich meine eigenen Arbeiten in der mir passenden Form fundiren wollte. Dies war der Ausgangspunkt zu meinem „Handbuch“, welches consequenter Weise auf breiter Basis angelegt sein musste, und besonders die chemische Grundlage der photographischen Processe berücksichtigte. Diese Behandlungsweise fand ermunternde Anerkennung, so dass die ersten Bände des Werkes bereits vergriffen waren, bevor der vierte Band vollendet werden konnte.

Das Erscheinen des letzten Bandes erfuhr leider eine Verzögerung zufolge der Errichtung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, mit deren Organisation ich seitens des k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht betraut worden war. Andererseits aber erfuhren die eigenen Experimental-Untersuchungen, welche durchwegs der Behandlung der einzelnen Capitel des „Handbuchs“ zu Grunde liegen, einen gewaltigen Vorschub durch die vortrefflichen Einrichtungen des genannten Institutes, sowie durch die zahlreichen Arbeiten, welche an den einzelnen Abtheilungen der Lehranstalt sowie an der Versuchsanstalt des genannten Institutes

fortwährend vorgenommen wurden, und sowohl die Theorie als auch die Praxis der photographischen Verfahren vielseitig förderten.

Dadurch wurden viele widersprechende Angaben älterer Forscher geklärt, wenig bekannte oder geheim gehaltene Methoden der Allgemeinheit nutzbar gemacht und die wissenschaftliche und praktische Seite der Photographie consolidirt.

Möge dieses Werk für weitere Arbeiten anregend wirken, und zwar im Sinne der objectiven Behandlung von sachlichen Fragen, welche auch der Verfasser stets streng im Auge behielt.

Der Verfasser.

Inhalt der Bände und Hefte des „Ausführlichen Handbuchs der Photographie“.

Band I, 1. Hälfte, oder Heft 1—3. **2. Auflage.** 1892. Preis Mk. 12,—.

Heft 1. **Geschichte der Photochemie und Photographie.** Mit 2 Holzschnitten und 4 Heliogravuren. Preis Mk. 3,60.

Heft 2. **Chemische Wirkungen des Lichtes (Photochemie).** Mit 127 Holzschnitten. Preis Mk. 5,—.

Heft 3. **Die Photographie bei künstlichem Lichte. Photometer und Expositionsmesser.** Mit 80 Holzschnitten und 6 Tafeln. Preis Mk. 3,40.

Band I, 2. Hälfte, oder Heft 4 u. 5. **2. Auflage.** 1893. Preis Mk. 16,—.

Heft 4. **Die photographischen Objektive, ihre Eigenschaften und Prüfung.** Mit 197 Holzschnitten und 3 Heliogravuren. Preis Mk. 6,—.

Heft 5. **Die photographische Camera und die Momentapparate.** Mit 692 Holzschnitten und 5 Tafeln. Preis Mk. 10,—.

Ergänzungsband. 2. Auflage. Das Atelier und Laboratorium des Photographen. Mit 325 Holzschnitten. 1893. Preis Mk. 4,—.

Band II, oder Heft 6—8. **2. Auflage.** 1898. Preis Mk. 12,—.

Heft 6. **Einleitung in die Negativverfahren und die Daguerreotypie, Talbotypie und Niepçotypie.** Mit 84 Holzschnitten. 1895. Preis Mk. 3,—.

Heft 7. **Das nasse Collodionverfahren, die Ferrotypie und verwandte Processe, sowie die Herstellung von Rasternegativen für Zwecke der Autotypie.** Mit 54 Holzschnitten. 1896. Preis Mk. 4,—.

Heft 8. **Das Bromsilber-Collodion-, sowie das orthochromatische Collodion-Verfahren etc.** 1897. Preis Mk. 5,—.

Band III, oder Heft 9—11. **4. Auflage.** Preis Mk. 10,—.

Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine und Chlorsilber-Gelatine. Mit 206 Holzschnitten. (Vierte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage von des Verfassers »Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine«.) 1890.

Band IV, Die photographischen Copirverfahren oder Heft 12—15. **2. Auflage.** 1899. Preis Mk. 16,—.

Heft 12. **Die photographischen Copirverfahren mit Silbersalzen (Positiv-Process) auf Salz-, Stärke- und Albumin-Papier** etc. Mit 69 Holzschnitten. **2. Auflage.** 1898. Preis Mk. 5,—.

Heft 13. **Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Copirverfahren ohne Silbersalze. (Cyanotypie, Tintenbilder, Einstaubverfahren, Urancopien, Anthracotypie, Negrographie** etc. Mit 10 Holzschnitten. Zweite vermehrte und verbesserte Aufl. 1899. Preis Mk. 3,—.

Heft 14. **Der Pigmentdruck und die Heliogravure.** Mit 31 Holzschnitten. 1896. Preis Mk. 6,—.

Heft 15. **Die photographischen Copirverfahren mittels Mangan-, Cobalt-, Cerium-, Vanadium-, Blei- und Zinn-Salzen und Asphalt.** 1899. Preis Mk. 3,—.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

SBB 013402162104